ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 19 JANVIER 1903,

PRÉSIDENCE DE M. ALBERT GAUDRY.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Secrétaire perpétuel** annonce à l'Académie que le Tome CXXXIV des *Comptes rendus* (janvier-juin 1902) est en distribution au Secrétariat.

M. le **Président**, en ouvrant la séance, s'exprime comme il suit :

« Une très intéressante cérémonie a eu lieu hier dans le grand amphithéâtre de l'École de Médecine, sous la présidence de M. le Ministre de l'Instruction publique, assisté du Vice-Recteur de l'Académie de Paris, du Directeur de l'Enseignement supérieur, des Doyens des Facultés et de plusieurs Membres de l'Institut. Les amis, les élèves, les admirateurs de M. Brouardel lui ont offert une médaille. Les discours qui ont été prononcés ont mis en relief les services que M. Brouardel a prodigués à la Science et à l'Humanité avec tant de dévouement, tant de désintéressement. Nous sommes heureux de voir rendre hommage au talent et au caractère de l'un de nos Confrères les plus aimés. »

M. **Brouardel** répond :

« Monsieur le Président, je suis profondément touché des paroles si affectueuses que vous venez de prononcer. Elles renouvellent la joie que j'ai éprouvée quand, il y a dix ans, l'Académie m'a admis dans son sein. Vous avez alors donné une consécration précieuse à mes travaux.

» Je vous remercie, Monsieur le Président; les éloges trop bienveillants

que vous venez de m'adresser ne pouvaient l'être par une personne pour qui j'aie une plus profonde estime. »

M. **Bornet** donne lecture de la Notice suivante sur M. *Sirodot* :

« Simon Sirodot, Correspondant de la Section de Botanique depuis 1885, est né à Longeau (Haute-Marne), le 10 janvier 1825. Il fit ses études d'abord à Dijon, puis à Paris. Sorti de l'École Normale supérieure en 1852, il fut successivement professeur, à des titres divers, dans les lycées de Toulouse, de Strasbourg, du Mans, de Cahors et de Limoges. En 1860, il est chargé du Cours de Zoologie et de Botanique à la Faculté des Sciences de Rennes. Il devient titulaire de la même chaire en 1867. Nommé doyen de la Faculté en 1869, il en remplit les fonctions pendant 24 années. Il prit sa retraite en 1895.

» Ses premiers travaux furent consacrés à la Zoologie. Dans ses Recherches sur les sécrétions des Insectes (1859), il employa les méthodes de la microchimie et de la microcristallographie à la détermination de la nature des glandes. Une des Planches de ce Mémoire montre, figurés pour la première fois, les corpuscules de la pébrine des vers à soie. Il reconnut aussi en suivant l'éclosion, à Rennes, d'œufs de vers à soie envoyés du Midi de la France à l'un de ses collègues de la Faculté, M. Lallemand, que ces corpuscules sont assez nombreux, dans les dernières périodes de l'incubation, pour qu'il soit possible d'éliminer ceux qui donneraient des vers malades.

» Successeur de Félix Dujardin à qui ses travaux sur les Infusoires avaient acquis une grande et légitime renommée, M. Sirodot fut naturellement porté à continuer la tradition et dirigea ses recherches vers les organismes unicellulaires colorés en vert qu'il présumait être des formes transitoires d'Algues plus compliquées. La question des générations alternantes attirait surtout son attention.

» Deux genres de Floridées d'eau douce, les *Lemanea* et les *Batrachospermum* lui en fournirent de très beaux exemples. Il se lança dans leur étude avec l'enthousiasme et la ténacité dont il était coutumier.

» Avant lui Kützing, Thwaites et Wartmann avaient observé, dans quelques espèces, que les longs thalles, de structure anatomique compliquée, qui constituent le *Lemanea* fructifié naissent d'un prothalle gazonnant, filamenteux, composé de cellules placées bout à bout comme dans

les Conferves. A ces observations fragmentaires M. Sirodot substitua un examen complet de toutes les espèces, et l'on sait maintenant, grâce à lui, que la vie annuelle d'un *Lemanea* comprend deux périodes, l'une végétative, l'autre fructifère, dont chacune est représentée par un thalle très différent d'aspect et de structure.

» Il reconnut le premier la liaison génétique qui unit les *Batrachospermum* aux *Chantransia* d'eau douce. Les premiers sont la forme sexuée, les seconds la forme asexuée. Dans certaines circonstances, les uns et les autres se multiplient indéfiniment sous leur forme propre; mais le plus souvent ces formes sont saisonnières. Le *Batrachospermum* apparaît au printemps et résulte du développement, sur le *Chantransia*, d'un rameau particulier dont la loi de croissance est toute différente de celle des autres rameaux. M. Sirodot étudia, d'une manière approfondie, pour chacune des nombreuses espèces qu'il a découvertes en Bretagne, les particularités que présentent les formes asexuées et sexuées pendant le cours de leur existence. Le résultat de ses investigations est consigné dans un gros volume illustré de 50 planches en grande partie dessinées par lui-même et gravées par Picart. Le mérite d'avoir conduit à bien des travaux de cet ordre est rehaussé par la difficulté de se procurer des matériaux d'étude. Les *Lemanea* croissent sous les chutes d'eau, dans les courants rapides; les *Batrachospermum* dans les fontaines, au fond des ruisseaux, et comme l'apparition du thalle sexué a lieu pendant l'hiver, il fallait toute l'ardeur dont M. Sirodot était enflammé pour aller les recueillir lorsque les eaux sont hautes et froides.

» La découverte des organes sexués et de la fécondation chez les *Lemanea* est due à M. Sirodot.

» Il montra aussi que les *Chantransia* d'eau douce ne sont pas tous asexués, mais qu'une espèce, pour laquelle il établit le genre *Balbiania*, présente des anthéridies et des carpogones. Thuret avait fait la même observation pour les *Chantransia* marins.

» Un autre travail important de M. Sirodot est l'exploration qu'il a faite d'un gisement préhistorique de l'époque de l'*Elephas primigenius* au pied du mont Dol, situé dans l'arrondissement de Saint-Malo, au milieu du marais qui borde au sud la baie du mont Saint-Michel. Ayant appris que des ossements fossiles y avaient été découverts, il s'assura le privilège de l'exploration. De 1872 à 1876, une série de fouilles méthodiquement conduites mirent à jour, en quantité considérable, des silex taillés, des dents et des

ossements brisés de chevaux, d'éléphants, de rhinocéros, de bœufs, etc., et même d'un lion et d'un mammouth.

» Les recherches scientifiques n'absorbaient pas toute son activité. L'amélioration des procédés de culture de sa région le préoccupait vivement. Il prodigua, sans compter, aux Sociétés d'Agriculture et d'Horticulture de Rennes, son temps, sa peine et ses conseils. Un accident qui lui rendit la marche difficile le condamna au repos quelques mois avant sa mort. Il s'est éteint le 11 de ce mois à l'âge de 77 ans. »

THERMOCHIMIE. — *Recherches sur les alcaloïdes des quinquinas : quinine et quinidine,* par MM. **Berthelot** et **Gaudechon**.

« Nous avons entrepris l'étude thermochimique des principaux alcalis des quinquinas : quinine, quinidine, cinchonine, cinchonidine, cinchonamine. Nous avons opéré sur des produits fournis par Merck, en les purifiant au besoin, et en préparant leurs sels. La composition de tous les corps mis en œuvre a été vérifiée avec soin, par des analyses complètes. Nous avons déterminé ensuite la chaleur de combustion des alcalis et leur formation par les éléments; puis nous avons mesuré la chaleur de formation de leurs sels : à l'état solide, anhydre et hydraté, et à l'état dissous. Nos observations jettent un jour nouveau sur la constitution des polyamines naturelles de l'ordre de la quinine, composés analogues aux éthylène-diamines, étudiées précédemment par l'un de nous (1), et sur les degrés divers de leur neutralisation par les alcalis. Elles mettent en évidence les changements de constitution moléculaire des bases organiques, à partir des premiers moments de leur précipitation, changements comparables, à certains égards, à ceux des oxydes métalliques précipités, définis autrefois au point de vue thermochimique par M. Berthelot (2) et par M. Recoura (3).

» L'isomérie entre les alcaloïdes organiques, tels que la quinine comparée à la quinidine et la cinchonine comparée à la cinchonidine, a fait de notre part l'objet d'une étude spéciale, ainsi que la comparaison de groupes d'alcalis congénères, mais dont la composition est différente.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique,* 7e série, t. XX, 1900, p. 163.

(2) Même Recueil, 5e série, t. IV, 1875, p. 174; 6e série, t. I, 1884, p. 102.

(3) Même Recueil, 6e série, t. X, 1867, p. 28, 61, 68. — Thermochimie : *Données et lois numériques,* t. II, p. 276.

» Ces questions et diverses autres, d'un intérêt général au point de vue de la Mécanique chimique, sont abordées dans les recherches qui suivent.

A. — QUININE.

$C^{20}H^{24}Az^2O^2 = 324 = Qn.$

» Données expérimentales.

» I. Quinine amorphe, séchée à 105°, anhydre.

» *Chaleur de combustion*, pour 1^g : 8216^{cal} (3 expériences).

» D'où résulte pour le poids moléculaire

$2661^{Cal},3$ à volume constant; 2663,7 à pression constante.

Formation par les éléments : $20C + 24H + 2Az + 2O$ .... $+50^{Cal},5$
Quinine anhydre. Dissolution dans 4HCl étendu, à 12° .... $+16^{Cal},2$

» II. Hydrate cristallisé : $Qn + 3H^2O$.

Dissolution dans 4HCl étendu, à 12° .... $+11^{Cal},5$

d'où résulte :

Qn anhydre $+ 3H^2O$ liquide .... $+4^{Cal},73$
Pour H^2O solide, à 12°, le calcul donnerait .... $+0^{Cal},05$

c'est-à-dire que la chaleur de formation de l'hydrate de quinine est voisine à la chaleur de solidification de l'eau combinée : relation fort commune dans l'étude des hydrates peu stables, sans constituer cependant une loi générale.

» III. Quinine récemment précipitée.

» On a opéré de la manière suivante :

» 1° Quinine anhydre dissoute dans 4HCl étendu à 19°... $+15^{Cal},5$, puis précipitée par HOH étendu, et redissoute aussitôt dans le calorimètre même, par 4HCl étendu à 19°... $+13^{Cal},95$.

» La différence $15,5 - 13,95 = +1^{Cal},55$ représente une transformation, susceptible d'être expliquée si l'on admet la formation, lente mais partielle, de l'hydrate cristallisé à $3H^2O$.

» 2° Même série d'opérations avec 2HCl, 2KOH, 2HCl, à 19° : ce qui a fourni cette fois $15,7 - 13,2 = +2^{Cal},5$.

» Même explication. Dans l'essai 1°, il y aurait un tiers de quinine

transformé; dans l'essai 2°, la moitié. Cependant cette explication n'est pas certaine, l'identité de la quinine, ainsi précipitée en un espace de quelques minutes, avec un simple mélange de quinine anhydre et de quinine à $3H^2O$, n'étant pas très probable.

» 3° Quinine anhydre dissoute dans HCl étendu à 11°; ce qui dégage $+ 16^{Cal},2$; puis précipitée par $4AzH^3$ étendue et redissoute aussitôt dans 4HCl étendu à 11°: $+ 14^{Cal},7$.

» La différence $16,2 - 14,7 = 1^{Cal},5$ est la même que dans 1°.

» IV. Quinine précipitée depuis quelques jours.

» On sait que l'hydrate cristallisé, $Qn3H^2O$, se prépare dans des conditions spéciales, bien connues. Sans en attendre la formation régulière, nous avons réalisé la même série d'opérations que dans 3°; avec cette différence que le précipité obtenu au moyen de $4AzH^3$ a été abandonné cette fois pendant 5 jours, dans le calorimètre même, avec son eau mère; puis on l'a redissous dans 4HCl étendu à 8° : ce qui a dégagé $+ 7^{Cal},7$ seulement.

» Par rapport à l'état précédent (caractérisé par le chiffre 14,7) la différence est de 7^{Cal}. Mais, par rapport à la quinine anhydre initiale, on a : $16^{Cal},2 - 7^{Cal},7 = + 8^{Cal},5$.

» Ce grand écart est d'autant plus remarquable qu'il surpasse de $3^{Cal},8$ la valeur répondant à l'hydrate cristallisé $Qn,3H^2O$.

» Une semblable transformation lente du précipité peut être interprétée de deux façons :

» Soit en supposant un changement progressif dans l'hydratation de la quinine, donnant lieu à un composé tel que $8H^2O$ ou $9H^2O$, beaucoup plus avancé que l'hydrate cristallisé $3H^2O$;

» Soit par une transformation moléculaire spéciale de la quinine elle-même, accomplie avec dégagement de chaleur, comme celle de l'oxyde de chrome.

» La quinine modifiée serait susceptible d'ailleurs d'éprouver en même temps un accroissement dans le nombre de molécules d'eau qui s'y combinent. En tous cas, cette modification ne paraît pas changer la nature des sels de quinine préparés avec son concours.

» La quinine anhydre qui nous a servi de point de départ provenait d'une fabrication industrielle, c'est-à-dire qu'elle avait été préparée au moyen de l'ammoniaque.

» V. Action des alcalis étendus sur la quinine.

» Pour achever d'éclaircir cette question, nous avons examiné l'action de la potasse étendue et de l'ammoniaque étendue sur la quinine anhydre, sur l'hydrate cristallisé et sur un échantillon de quinine précipitée commerciale, qui renfermait 25 centièmes d'eau (environ $6H^2O$) dont l'état de combinaison avec la base n'était pas connu. Les actions exercées, sur ce dernier échantillon par un excès d'eau, par la potasse étendue et par l'ammoniaque étendue, ont été trouvées sensiblement nulles. Avec les deux autres échantillons (anhydre et hydrate cristallisé), on a observé un léger dégagement de chaleur, plus notable avec la quinine anhydre, et attribuable, en partie du moins, à une hydratation lente.

» Venons aux sels de quinine.

» VI. Chlorhydrates. — Il en existe deux, comme pour les diamines.

Qn, HCl = 360,5 et Qn, 2HCl.................... = 397.

» Nous les avons étudiés à l'état solide, anhydre et hydraté, et à l'état dissous.

» *Etat dissous*. — Nous avons trouvé

Qn anhydre + 4HCl étendu = Qn, 2HCl dissous, à 11°... $+16^{Cal},2$
» 4HCl » à 19°... $+15^{Cal},5$

» A 19°, l'action de 2HCl étendu a donné $+15^{Cal}$: valeur qui se confond avec la précédente, dans les limites d'erreur. D'où il résulte que l'addition des deux derniers équivalents de HCl ne produit pas d'effet thermique bien sensible. Les valeurs précédentes s'appliquent donc bien au dichlorhydrate : elles semblent indiquer une légère diminution, à mesure que la température s'élève; conformément à ce qui a été observé pour la neutralisation de la potasse par l'acide chlorhydrique (¹).

» D'autre part :

Qn anhydre + HCl étendu = Qn, HCl dissous, à 11°, dégage. $+9^{Cal},9$

» Ce nombre n'a pas été obtenu directement; mais il se déduit des expériences suivantes :

Qn, HCl (séché à 110°) anhydre (1 partie dissoute dans 300 parties d'eau) à 11°.. $-1^{Cal},95$
Le même, dissous dans 3HCl étendu, à 12° .... $+4^{Cal},31$

(¹) Thermochimie : *Données et lois numériques*, t. II, p. 180.

» On a dès lors pour le sel dissous préalablement dans l'eau : $+4^{Cal},31 + 1^{Cal},95 = +6^{Cal},26$.

» D'où résulte pour la combinaison du premier équivalent HCl : $16^{Cal},2 - 6^{Cal},3 = +9^{Cal},9$;

» Et pour la combinaison du deuxième HCl : $+6^{Cal},3$.

» Les deux équivalents successifs dégagent des quantités de chaleur inégales ; c'est-à-dire que les deux valeurs de la quinine répondent à des énergies différentes, conformément aux observations faites par M. Berthelot sur les diamines éthyléniques, et aux faits reconnus par MM. Colson et Darzens sur la formation du sulfate de quinine ([1]).

» *État solide.* — La chaleur de formation des deux chlorhydrates de quinine, dans l'état solide, répond aux valeurs suivantes :

1° Qn anhydre + HCl dissous = Qn, HCl solide. . . . . . $+11^{Cal},9$

» Valeur déduite de la chaleur de dissolution : $-1^{Cal},95$.

2° Qn anhydre + 2HCl dissous = Qn, 2HCl solide . . . $+20^{Cal} + \varepsilon$

» Valeur déduite de la chaleur de dissolution : $-3^{Cal},85$, trouvée à 9° pour le dichlorhydrate Qn, 2HCl, $\frac{1}{2}H^2O$ séché à 100°; ε étant la chaleur fixée par l'union de $\frac{1}{2}H^2O$, valeur que l'on peut supposer provisoirement voisine de $+0^{Cal},8$.

» De là résulterait pour les chlorhydrates formés par le gaz chlorhydrique :

Qn anhydre + HCl gaz. . . . . $+29^{Cal},3$ Qn anhydre + 2HCl gaz. . . . $+55^{Cal},2$

» Si l'on admettait pour la chaleur théorique, nécessaire à la vaporisation d'une molécule de quinine, un chiffre voisin de 10^{Cal}, conformément aux analogies, on trouverait pour le monochlorhydrate un chiffre peu éloigné des 42^{Cal} dégagés par l'union de HCl + $AzHO^3$ gazeux. Ces valeurs répondent, en effet, au caractère alcalin bien prononcé de la première valence de la quinine.

» Voici maintenant, à titre de renseignement, les chaleurs dégagées par la formation de l'*hydrate cristallisé* du premier chlorhydrate :

$$\left.\begin{array}{ll} \text{Qn.HCl + 3HCl étendu, à 12°.......} & +4^{Cal},3 \\ \text{Qn.HCl, 2H}^2\text{O + 3HCl étendu, à 12°.} & +0^{Cal},3 \end{array}\right\} +4^{Cal},0$$

([1]) Thermochimie : *Données et lois numériques*, t. II, p. 648.

D'où résulte

$QnHCl + 2H^2O$ liquide = sel cristallisé	$+4^{Cal},0$
L'eau supposée solide........................	$+0^{Cal},9$

» VII. Acétate de quinine : $Qn, C^2H^4O^2$.

» *Etat dissous :*

$Qn + C^2H^4O^2$ dissous = $Qn, C^2H^4O^2$ dissous, vers 11°..	$+10^{Cal},2$
$Qn + 4C^2H^4O^2$ dissous............................	$+13^{Cal},2$

» Ces chiffres étant conclus des données suivantes, observées :

	Cal
$Qn, C^2H^4O^3$ anhydre + $4HCl$ étendu, à 10°,5....................	+5,76
Qn, diss. d'abord dans $4HCl$ étendu (+16,2), puis $+C^2H^4O^2$ étendu.	−0,24
$Qn, C^2H^4O^2, 3H^2O$ crist. dissous dans $4HCl$ étendu, à 10°,5.......	+0,70
Le même dissous dans $4C^2H^4O^2$..............................	−2,3
$Qn, C^2H^4O^2, 3H^2O$ crist. dissous dans l'eau, à 11°	−5,28

on calcule encore : $Qn + C^2H^4O^2$ + eau = sel dissous $-0^{Cal},22$.

» Il résulte de ces données que l'union du 2e $C^2H^4O^2$ dissous dégagerait environ $3^{Cal},5$.

» *État solide :*

Qn anhydre + $C^2H^4O^2$ solide = $Qn, C^2H^4O^2$ solide (1).... $+8^{Cal},15$

» *Hydratation :*

$Qn, C^2H^4O^2$ anhydre + $3H^2O$ liq. dégage à 11° : $+5^{Cal},16$ eau solide.. $+0^{Cal},4$

» La chaleur de neutralisation pour HCl étendu serait à peu près la même que pour $C^2H^4O^2$; dans des limites d'erreur qui peuvent être ici voisines de 1^{Cal}, à cause de la grande dilution des liqueurs rendue nécessaire par la faible solubilité des sels de quinine.

» VIII. Lactate de quinine : $Qn, C^3H^6O^3$.

» *État dissous :*

Qn anh. + $C^3H^6O^3$ étendu, vers 11°.	$+9^{Cal},0$	
Qn anh. + $4C^3H^6O^3$ étendu » ..	$+14^{Cal},4$	Excès $+5^{Cal},4$

» Ces valeurs sont déduites des observations suivantes :

		Cal
$Qn, 3H^2O$	+ $4C^3H^6O^3$ étendu à 11°.............	+9,9
$Qn, C^3H^6O^3$	+ $4HCl$ étendu, à 8°..........	+5,6
»	+ $3C^3H^6O^3$ étendu, à 8°,4	+3,8

(1) Sel séché à froid sur SO^4H^2.

» Nombres de l'ordre de grandeur de ceux observés avec les chlorhydrates et acétates.

» On a encore :

Lactate cristallisé, $Qn, C^3H^6O^3, H^2O$ + eau, dissolution à 10°,6 . — $1^{Cal},83$

» Voici maintenant les résultats relatifs aux acides bibasiques :

» IX. SULFATES DE QUININE : $\frac{1}{2}(Qn^2SO^4H^2)$ et Qn, SO^4H^2.

» *État dissous :*

Qn anh. + SO^4H^2 étendu, à 12°............. $+18^{Cal},7$
Qn anh. + $2SO^4H^2$ étendu, à 12°............. $+18^{Cal},0$

» Le dernier nombre a été obtenu directement. Le premier est déduit de la différence des valeurs suivantes observées :

$Qn, SO^4H^2, 7H^2O$ + dissolution dans l'eau, à 8°,6....... — $3^{Cal},80$
» » dans SO^4H^2 étendu, à 10°. — $4^{Cal},50$

» La différence — 0,7 est de l'ordre de celle observée dans la réaction de l'acide sulfurique étendu sur les sulfates alcalins neutres; réaction, comme on sait, endothermique.

» Le chiffre +18,7 correspond à l'action de 2HCl sur la quinine : +16,2.

» Quant au sel qui répond au monochlorhydrate, soit $\frac{1}{2}(SO^4H^2 + Qn^2)$, il n'a pu être obtenu par nous dans l'état dissous par la réaction ci-dessus.

» *État solide :*

Qn anh. + SO^4H^2 ét. = Sel sol. :	+13,4 env.	SO^4H^2 liq. pur.	+31,3	Sol.	+30,4
Qn^2 + SO^4H^2 étendu = »	+20,9	»	+38,8	»	+37,9

soit pour

Qn + $\frac{1}{2}SO^4H^2$ » »	+10,4	»	+19,4	»	+18,5

» Ces valeurs ont été calculées d'après les chiffres suivants, observés :

		Différence.
$Qn^2SO^4H^2$ anh. + $3SO^4H^2$ étendu, à 12° = sel dissous.	$+15^{Cal},1$	$20^{Cal},9$
d'autre part		
Qn^2 + $4SO^4H^2$ étendu, à 12° : +18,0 × 2 = ...	$+36^{Cal},0$ (trouvé)	

» *Hydrates :*

Qn, SO^4H^2, $\frac{1}{2}H^2O$ dissolution, dans l'eau, à 12°..	$+4^{Cal},9$	Sel anhydre, env.	$+5^{Cal},6$
Qn, SO^4H^2, $7H^2O$ crist. dissol. dans l'eau, à 8°,6.	$+3,8$		
Qn, SO^4H^2, $7H^2O$ crist. + SO^4H^2 étendu, à 10°.	$-4,5$		
Qn, SO^4H^2, $\frac{1}{2}H^2O$ crist. + SO^4H^2 étendu, à 12°.	$+4,9$		

Donc

Qn $SO^4H^2\,\frac{1}{2}H^2O + 6\frac{1}{2}H^2O$ liq.	$+9,4$		
Qn $SO^4H^2 + 7H^2O$ liq. calculé	$+10,1$	Eau solide.	$-0^{Cal},8$ env.

D'autre part : $Qn^2SO^4H^2$, $2H^2O$ crist. + $3SO^4H^2$ étendu à 12°,5... $+5^{Cal},3$,

ce qui donne pour la combinaison

$$Qn^2SO^4H^2 \text{ sol.} + 2H^2O \text{ liq.} : +15,1-5,3 = 9^{Cal},8.$$

» D'après ces chiffres la formation des deux sulfates normaux dégage :

$Qn^2 + SO^4H^2$ solide = sel solide....	$+37,9$	soit $19,0 \times 2$
$Qn^2 + 2SO^4H^2$ solide = sel solide....	$+60,8$	» $30,4 \times 2$

» X. Oxalates de quinine :

$\frac{1}{2}(Qn^2, C^2H^2O^4)$ sel neutre; Qn, $C^2H^2O^4$ (bioxalate); Qn, $2C^2H^2O^4$ (quadroxalate).

» *État dissous :*

Qn anh. $+3C^2H^2O^4$ dissous, à 11°...... $+16^{Cal},3$ $2C^2H^2O^4$....... $+15,2$

valeur qui doit être fort voisine de la chaleur dégagée par $C^2H^2O^4$, d'après les analogies.

» *État solide :*

Qn + $2C^2H^2O^4$ crist. = sel solide : $+15,2-4,6+10,4-\varepsilon$ (1)....... $+21^{Cal}-\varepsilon$,

» Valeur déduite des données expérimentales :

Qn, $C^2H^2O^4\,\frac{1}{2}H^2O$ sol. + eau....................................	$-10^{Cal},4$
Qn, $C^2H^2O^4\,\frac{1}{2}H^2O$ sol. + $C^2H^2O^4$....................................	$-9^{Cal},3$
$C^2H^2O^4$ + eau = acide dissous....................................	$-2^{Cal},3$

» *Hydrates :*

Qn^2, $C^2H^2O^4 + 6H^2O$ liq. sel crist.... $+14^{Cal},4$ env. Eau sol.... $+5,05$ env.

---

(1) ε répond à $\frac{1}{2}H^2O$ fixée.

chiffre évalué d'après les données expérimentales suivantes :

Sel, $6H^2O + 5C^2H^2O^4$ dissous, à 11°........................	$+ 3^{Cal},1$	$12^{Cal},0$ [1].
Sel, $H^2O + 5C^2H^2O^4$ dissous, à 11°........................	$+15^{Cal},1$	

» En résumé :

» 1° Qn solide dégage, en formant des sels dissous :

	Cal		Cal
+ HCl dissous.............	+ 9,9	+ 2HCl dissons...........	+16,2
+ $C^2H^4O^2$ dissous..........	+10,0	+ 2$C^2H^4O^2$ dissous........	+13,0
+ $C^2H^6O^3$ dissous..........	+ 9,0	+ 2$C^3H^6O^3$ dissous........	+14,4
+ $\frac{1}{2}SO^4H^2$ dissous.........	+10,3	+ SO^4H^2 dissous...........	+18,7
+......................	......	+ $C^2H^2O^4$ dissous, env. de..	15,2

» 2° Qn dégage, en formant des sels solides et anhydres :

	Cal		Ca
+ HCl gaz...............	+29,3	+ 2HCl gaz...............	+55,2
+ $C^2H^4O^2$ solide..........	+ 8,15		
+ $\frac{1}{2}SO^4H^2$ solide..........	+30,4	+ SO^4H^2 solide............	+37,9

» On voit que les sels monoacides ou sels équivalents, *dans l'état dissous*, donnent des chaleurs de neutralisation voisines, en somme, pour les acides ci-dessus; conformément à ce qui arrive en général pour ces mêmes acides, unis aux alcalis et oxydes métalliques.

» Dans l'état dissous, les sels diacides fournissent des valeurs plus considérables : mais elles sont loin d'être doubles des précédentes : ce qui montre que la seconde valence de la quinine n'équivaut pas à la première.

» Il importe d'ajouter que cette conséquence n'est pas subordonnée à l'action du dissolvant, au moins comme signification générale; car elle subsiste dans la comparaison des sels anhydres et indépendamment de toute action de l'eau : ce qui prouve qu'elle ne résulte pas de la dissociation électrolytique, quelle que soit d'ailleurs la théorie relative à ce dernier phénomène.

» *Dans l'état solide*, en comparant les sels anhydres de quinine aux sels minéraux, on reconnaît d'abord que la chaleur de formation du monochlorhydrate peut être rapprochée de celle du chlorhydrate d'ammoniaque; quoique un peu inférieure; la quinine représente donc une base assez énergique.

---

(1) D'où il résulte que la fixation de chaque H^2O peut être évaluée en moyenne à 2,4.

» La formation thermique des sels des oxydes minéraux n'est pas comparable directement à celle des sels quiniques, à cause de l'élimination des éléments de l'eau. Cependant on peut établir cette comparaison jusqu'à un certain point, en évaluant la différence qui existe entre les chaleurs de formation des sulfates et des acétates des mêmes bases, tous ces sels étant rapportés à l'état solide et anhydre bien entendu. On trouve ainsi (¹) :

$\frac{1}{2}SO^4K^2 - C^2H^3KO^2$	41,2 — 21,7 = 19,5
$\frac{1}{2}SO^4Na^2 - C^2H^3NaO^2$	35,1 — 17,2 = 17,9
$\frac{1}{2}(SO^4Qn^2) - C^2H^3QnO^2$	30,4 — 8,2 = 22,2

» Tandis que la différence entre les chaleurs de formation des sulfates et acétates des bases terreuses ou métalliques est exprimée par des chiffres beaucoup plus faibles tels que :

$\frac{1}{2}(SO^4Ca - C^4H^6CaO^4)$	24,6 — 10,6 = 14,0
$\frac{1}{2}(SO^4Mn - C^4H^6MnO^4)$	16,4 — 4,0 = 12,4
$\frac{1}{2}(SO^4Zn - C^4H^6ZnO^4)$	11,7 — 3,2 = 8,5
$\frac{1}{2}(SO^4Cu - C^4H^6CuO^4)$	11,2 — 4,2 = 8,0
$\frac{1}{2}(SO^4Ag^2) - C^2H^3AgO^2$	19,3 — 8,0 = 11,3

» Ces différences caractérisent l'énergie relative des bases dans la formation saline. On voit dès lors que la quinine, au point de vue de son énergie alcaline, est comparable aux alcalis minéraux proprement dits. Elle tendrait à partager les acides avec eux, si son insolubilité n'en déterminait l'élimination au sein des dissolutions ; comme il arrive toutes les fois que le voisinage des chaleurs de formation des sels, résultant soit de l'union d'un même acide avec deux bases différentes, soit de l'union d'une même base avec deux acides différents, donne lieu à des phénomènes d'équilibre nettement accusés.

B. — QUINIDINE.

$C^{20}H^{24}Az^2O^2 = 324 = Qd.$

» La quinidine est un alcali isomérique avec la quinine. Nous en avons déterminé la chaleur de combustion, la chaleur de formation par les éléments, la chaleur de combinaison avec les acides chlorhydrique et sulfurique ; en opérant sur la quinidine anhydre et sur la quinidine récemment

(¹) THERMOCHIMIE : *Données et lois numériques*, t. II, p. 767 et 777.

précipitée. Ces données permettent de faire une comparaison approfondie entre les deux alcalis isomériques.

» Voici les résultats observés :

» 1. *Combustion.* — Pour 1^{g} : 8212^{cal} (alcali séché à 110°).

» Pour le poids moléculaire : 2660^{Cal},6 à vol. const. ; 2663^{Cal} à pr. const.

» La quinine a donné 2663^{Cal},7 à pression constante, c'est-à-dire sensiblement la même valeur.

» 2. *Formation par les éléments* : $+ 51^{Cal}$,2.

» La quinine a donné : $+ 50^{Cal}$,5.

» Les deux isomères ont donc sensiblement la même chaleur de formation ; conformément à une loi générale, découverte par l'un de nous, et vérifiée depuis sur de nombreux exemples, pour les isomères de même fonction chimique.

» 3. *Etats multiples de la quinidine :*

Qd anhydre + 4 HCl étendu, à 12°, dégage........... 15^{Cal},95.

» On ajoute à la liqueur 4 KOH étendue, ce qui précipite l'alcaloïde; puis on le redissout, toujours sans le changer de calorimètre, par 4 HCl : ce qui a dégagé : $+ 13^{Cal}$,3. Différence : $+ 2^{Cal}$,6.

» De même avec 2 SO^4H^2 étendu, à 12° $+ 17^{Cal}$,5 et par redissolution : $+ 15^{Cal}$,3. Différence : 2^{Cal},2.

» Cette différence ne s'établit pas instantanément; une redissolution par 2 SO^4H^2 opérée dans le plus bref délai ayant donné 16^{Cal},7, au lieu de 15^{Cal},3.

» Les variations observées dans la constitution de l'alcali précipité sont semblables à celles que nous avons reconnues pour la quinine.

» 4. *Chaleurs de neutralisation.* — Les quantités de chaleur dégagées par la dissolution de la quinidine anhydre dans les acides ont, d'après ce qui précède, les valeurs suivantes :

Qd + 4 HCl étendu, à 12°... $+ 15^{Cal}$,95 Qd + 2 SO^4H^2 étendu, à 12°... $+ 17^{Cal}$,5

» Ces valeurs sont sensiblement les mêmes que pour la quinine : soit $+ 16^{Cal}$,2 avec 4 HCl, et $+ 18^{Cal}$,0 avec 2 SO^4H^2.

» Les deux isomères ont donc sensiblement les mêmes chaleurs de combinaison avec les acides, dans l'état de dissolution. Dans l'état solide, nous avons exécuté les mesures pour l'un des sulfates de quinidine

Qd anh. + SO^4H^2 crist. = Qd.SO^4H^2 solide........... $+ 27^{Cal}$,9

valeur qui s'écarte peu du chiffre 30^{Cal},4, observé avec la quinine.

» La valeur qui précède est calculée d'après les observations que voici :

Qd. SO^4H^2 solide + SO^4H^2 étendu, dégage............ $+6^{Cal},65$

D'où résulte

Qd sol. + SO^4H^2 étendu = Qd SO^4H^2 solide.......... $+10^{Cal},9$

» On a encore trouvé

$Qd^2SO^4H^2, 2H^2O$ crist. + $3SO^4H^2$ étendu, à 12°,9......	$+9^{Cal},6$
Qd, HCl, H^2O crist. + 3HCl étendu, à 14°..............	+0,95
{ Qd, 2HCl, $2H^2O$ + 2HCl étendu, à 14°................	−5,7
{ Qd, 2HCl, $2H^2O$ + eau dissolution, à 11°..............	−5,9

Les deux dernières valeurs sont sensiblement identiques; ce qui montre que la saturation n'exige pas plus de 2HCl.

» Il résulte de ces observations que les deux alcalis isomères, quinine et quinidine, ont la même fonction, les mêmes chaleurs de formation et les mêmes chaleurs de neutralisation. »

MÉCANIQUE. — *Sur quelques formules de Cinématique utiles dans la théorie générale de l'Élasticité*. Note de M. **P. Duhem**.

« Considérons, en un milieu continu, un *état initial* et un *état actuel;* le point matériel, dont les coordonnées étaient a, b, c dans l'état initial, a pour coordonnées x, y, z dans l'état actuel. Posons

$$x = a + \xi, \qquad y = b + \eta, \qquad z = c + \zeta,$$

où ξ, η, ζ peuvent s'exprimer en fonctions soit de a, b, c soit de x, y, z.

» La déformation que subit le corps pour passer de l'état initial à l'état actuel peut se définir de diverses manières. Elle est entièrement déterminée, comme l'on sait [1], par six fonctions $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ des dérivées partielles des ξ, η, ζ par rapport aux a, b, c.

» On peut toujours passer de l'état initial à l'état actuel, en prenant en chaque point le trièdre trirectangle des *axes principaux de dilatation*, que

(1) La définition et les propriétés de ces six fonctions sont complètement exposées dans E. et F. Cosserat, *Sur la théorie de l'Élasticité* (*Annales de la Faculté des Sciences de Toulouse*, 1re série, t. X, 1896).

désigneront les indices 1, 2, 3 et dont les cosinus directeurs sont donnés par le Tableau

(1)

	x.	y.	z.
1.	$\mathfrak{X}_1$	$\mathfrak{Y}_1$	$\mathfrak{Z}_1$
2.	$\mathfrak{X}_2$	$\mathfrak{Y}_2$	$\mathfrak{Z}_2$
3.	$\mathfrak{X}_3$	$\mathfrak{Y}_3$	$\mathfrak{Z}_3$

et en réduisant respectivement dans les rapports $\frac{1}{\sigma_1}, \frac{1}{\sigma_2}, \frac{1}{\sigma_3}$ les coordonnées, rapportées à ce trièdre trirectangle, de chaque point matériel infiniment voisin du premier; la détermination de $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ et des neuf cosinus (1) dépend des ε_i, γ_i, par la résolution d'une équation du troisième degré de forme bien connue.

» Imaginons qu'*on impose à l'état actuel une variation infiniment petite;* la nouvelle déformation infiniment petite subie par le milieu est définie par les quantités $\delta\varepsilon_i$, $\delta\gamma_i$; elle peut aussi être définie, relativement aux axes Ox, Oy, Oz, par trois dilatations infiniment petites D_1, D_2, D_3 et trois glissements infiniment petits G_1, G_2, G_3, donnés par les formules

$$(2)\quad \begin{cases} \dfrac{D(x,y,z)}{D(a,b,c)}D_1 = \dfrac{D(y,z)}{D(b,c)}\dfrac{\partial\delta\xi}{\partial a} + \dfrac{D(y,z)}{D(c,a)}\dfrac{\partial\delta\xi}{\partial b} + \dfrac{D(y,z)}{D(a,b)}\dfrac{\partial\delta\xi}{\partial c}, \quad \ldots, \\ 2\dfrac{D(x,y,z)}{D(a,b,c)}G_1 = \dfrac{D(z,x)}{D(b,c)}\dfrac{\partial\delta\zeta}{\partial a} + \dfrac{D(z,x)}{D(c,a)}\dfrac{\partial\delta\zeta}{\partial b} + \dfrac{D(z,x)}{D(a,b)}\dfrac{\partial\delta\zeta}{\partial c} \\ \qquad + \dfrac{D(x,y)}{D(b,c)}\dfrac{\partial\delta\eta}{\partial a} + \dfrac{D(x,y)}{D(c,a)}\dfrac{\partial\delta\eta}{\partial b} + \dfrac{D(x,y)}{D(a,b)}\dfrac{\partial\delta\eta}{\partial c}, \quad \ldots, \end{cases}$$

où il est fait usage de la notation des déterminants fonctionnels.

» Au lieu de rapporter ces trois dilatations et ces trois glissements aux axes invariables Ox, Oy, Oz, on peut les rapporter à un trièdre variable d'un point à l'autre et coïncidant avec le trièdre 1, 2, 3 des axes principaux de dilatation de la déformation finie. On aura alors, en chaque point, trois dilatations infiniment petites Δ_1, Δ_2, Δ_3 et trois glissements infiniment petits Γ_1, Γ_2, Γ_3 donnés par les formules

$$(3)\quad \begin{cases} \Delta_1 = D_1\mathfrak{X}_1^2 + D_2\mathfrak{Y}_1^2 + D_3\mathfrak{Z}_1^2 \\ \qquad + 2G_1\mathfrak{Y}_1\mathfrak{Z}_1 + 2G_2\mathfrak{Z}_1\mathfrak{X}_1 + 2G_3\mathfrak{X}_1\mathfrak{Y}_1, \quad \ldots, \\ \Gamma_1 = \mathfrak{X}_2\mathfrak{X}_3 D_1 + \mathfrak{Y}_2\mathfrak{Y}_3 D_2 + \mathfrak{Z}_2\mathfrak{Z}_3 D_3 \\ \qquad + (\mathfrak{Z}_2\mathfrak{Y}_3 + \mathfrak{Y}_2\mathfrak{Z}_3)G_1 + (\mathfrak{X}_2\mathfrak{Z}_3 + \mathfrak{Z}_2\mathfrak{X}_3)G_2 \\ \qquad + (\mathfrak{Y}_2\mathfrak{X}_3 + \mathfrak{X}_2\mathfrak{Y}_3)G_3, \quad \ldots. \end{cases}$$

Les six quantités Δ_1, Δ_2, Δ_3, Γ_1, Γ_2, Γ_3 sont des fonctions déterminées de a, b, c (ou de x, y, z) lorsque l'on connaît, en fonctions des mêmes variables, les six quantités ξ, η, ζ, $\delta\xi$, $\delta\eta$, $\delta\zeta$.

» Ces six expressions Δ_1, Δ_2, Δ_3, Γ_1, Γ_2, Γ_3 jouent un rôle essentiel dans la théorie de l'équilibre et du mouvement des milieux élastiques affectés de déformations finies; nous aurons l'honneur de citer à l'Académie quelques exemples à l'appui de cette assertion. »

NOMINATIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la formation d'une liste de deux candidats qui devront être présentés à M. le Ministre de l'Instruction publique, pour la chaire d'Anatomie comparée au Muséum d'Histoire naturelle, vacante par le décès de M. *Filhol*.

Au premier tour de scrutin, destiné à la désignation du premier candidat,

M. Edmond Perrier obtient . . . . 47 suffrages

Au second tour de scrutin, destiné à la désignation du second candidat,

M. Henri-Paul Gervais obtient. . . . . . 38 suffrages

En conséquence, la liste présentée par l'Académie à M. le Ministre comprendra :

En première ligne . . . . . M. **Edmond Perrier.**
En seconde ligne . . . . . M. **Henri-Paul Gervais.**

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la formation d'une liste de deux candidats qui devront être présentés à M. le Ministre de l'Instruction publique, pour la place de Directeur de l'Observatoire de Besançon, vacante par le décès de M. *Gruey*.

Au premier tour de scrutin, destiné à la désignation du premier candidat, le nombre des votants étant 45,

M. Lebeuf obtient . . . . 28 suffrages
M. Jean Mascart » . . . . 10 »
M. Féraud » . . . . 6 »
M. Simonin » . . . . 1 »

Au second tour de scrutin, destiné à la désignation du second candidat, le nombre des votants étant 46,

M. Féraud	obtient.	35 suffrages
M. Jean Mascart	»	10 »

Il y a un bulletin blanc.

En conséquence, la liste présentée par l'Académie à M. le Ministre comprendra :

En première ligne . . . . M. **Lebeuf.**
En seconde ligne. . . . . M. **Féraud.**

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination de deux de ses Membres, qui devront faire partie de la Commission du *prix Osiris*.

MM. **Maurice Lévy**, **Bornet** réunissent la majorité des suffrages.

MÉMOIRES LUS.

ANTHROPOLOGIE. — *Les parois gravées et peintes de la grotte de La Mouthe, formant de véritables panneaux décoratifs.* Note de M. **Émile Rivière.**

« J'ai l'honneur de présenter à l'Académie le résultat de mes dernières campagnes dans la grotte de La Mouthe (Dordogne).

» L'antiquité des nombreuses gravures et des quelques peintures des parois de cette grotte a été de nouveau confirmée par les anthropologistes du Congrès de l'Association française pour l'avancement des Sciences, qui, à l'issue de la session de Montauban, se sont rendus aux Eyzies. Ces savants qui, sur ma demande, ont bien voulu visiter cette grotte et en étudier les dessins, ont reconnu *à l'unanimité* qu'ils remontent bien aux temps quaternaires, géologiquement parlant, et à l'époque *magdalénienne*. Ils sont bien contemporains du *Tarandus rangifer*, de l'*Ursus spelæus*, dont j'ai recueilli de très nombreux débris, ainsi que de l'*Hyæna spelæa* dont l'existence à la même époque est absolument démontrée, de même que ses incursions dans la grotte, par de nombreux coprolithes. J'ajoute que des traits gravés, dont la fraîcheur m'avait laissé un peu hésitant, ont été reconnus aussi anciens que les autres, la même argile les recouvrant, ainsi

que son extraction, en présence de membres dudit Congrès, l'a prouvé également.

» Tandis que jusqu'à présent je n'avais pris, par estampage, ou calque, qu'un certain nombre de dessins, j'ai pu, dans mes dernières campagnes, dégager entièrement les parois de plusieurs salles, telles notamment que celles du grand Équidé, du Bison, de la Hutte et celle des animaux tachetés [1]. J'ai pu, par suite, relever de nouvelles gravures avec la collaboration de M. Georges Courty, préparateur au Muséum, qui a bien voulu m'aider dans ce travail. Il m'est ainsi possible de présenter aujourd'hui, pour la première fois, la reproduction de ces parois, dont les dessins constituent par leur ensemble de véritables panneaux décoratifs des plus curieux.

» Le premier panneau est celui de la salle du Bison, située à 97^m de l'entrée de la grotte. La longueur de la muraille est de $5^m,02$; la partie décorée mesure $3^m,53$ de longueur sur $1^m,75$ de hauteur. Les animaux représentés sont au nombre de six. Ce sont, de gauche à droite et en bas, deux animaux enchevêtrés, comme on le voit fréquemment sur les os gravés de la même époque. L'un d'eux est informe, mais ses membres postérieurs, les seuls dessinés, semblent ceux d'un Équidé ou d'un Ruminant; l'autre, d'un dessin plus accusé, avec ses cornes nettement gravées, paraît être un Bovidé. Le flanc droit est strié de quelques traits entrecroisés.

» La gravure de ces deux animaux mesure $0^m,90$ environ. Elle est surmontée de traits figurant le train de derrière très bien dessiné d'un animal, impossible néanmoins à déterminer. Par contre on aperçoit, en avant des deux bêtes enchevêtrées, un Bison remarquablement figuré avec sa bosse énorme, exagérée, sa tête petite et ses cornes bien accusées. Quant aux deux autres gravures de cette même paroi, la plus éloignée est celle d'un animal dépourvu de tête, ou, si celle-ci existe, le dessin en est si fruste que je n'ai pu la distinguer, quelque soin que j'aie mis à la découvrir. L'animal qui le précède présente quelque ressemblance avec celle d'un Félin. Enfin, sur ce même panneau, on remarque encore quelques traits çà et là gravés, ainsi qu'un frontal de Ruminant avec ses deux cornes incurvées.

» Le second panneau de La Mouthe est situé à 16^m du premier, soit à 113^m de l'entrée; il présente d'abord un Renne (certainement, de tous les dessins découverts jusqu'à présent, le mieux réussi); la tête, d'un très joli dessin, est toute striée de traits simulant des poils, elle est surmontée d'un bois, avec andouiller à la base, dirigé horizontalement d'arrière en avant. Les contours du museau sont bien accusés, mais le corps est un peu court. Du reste, il est à remarquer que, même sur les animaux les mieux dessinés, les proportions ne sont jamais observées : tel animal a la tête trop petite, tel autre le corps trop volumineux ou trop court, tel autre encore les membres trop grêles; néanmoins la représentation de ces animaux est assez fidèle pour qu'on ait la certitude que les artistes qui les ont dessinés les ont eus sous les yeux. Cette

---

(1) Ainsi dénommées en raison du principal dessin qui les décore.

conclusion est des plus importantes, car elle confirme, une fois de plus, l'antiquité de ces gravures.

» Les autres dessins de ce même panneau représentent : un Bouquetin, dans l'attitude de la course; un Mammouth, dépourvu de trompe et de défenses, mais aux longs poils tombants; une tête de Bovidé; une sorte de cabane ou de hutte, l'unique représentation — jusqu'à présent — d'une habitation de l'homme. Elle est vue de trois quarts. Le dessin en est à la fois gravé et strié et de plus colorié en brun plus ou moins foncé, parfois même noir. L'extrémité antérieure du toit est précédée de trois chevrons aussi coloriés en rouge brun; enfin on aperçoit à l'extrémité de ce panneau, long de 5^m à 6^m, une sorte de Ruminant à la tête fine pourvue de ses oreilles mais sans bois ou cornes; la partie antérieure du tronc est sillonnée de nombreuses stries verticales. Derrière cet animal sont les traits, *en apparence* fraîchement gravés, que j'ai mis à découvert sous l'argile en présence de savants du Congrès de Montauban.

» Quant au troisième panneau, il commence à environ 130^m et s'étend sur une longueur de 8^m. Les dessins sont, de droite à gauche, ceux d'un Ruminant la tête baissée vers le sol comme s'il broutait; au-dessus et en avant, un Equidé, peut-être un Hémione à la course, à la tête fine, au corps, par contre, disproportionné; derrière cet Equidé, un Mammouth (le second, gravé sur les parois de la grotte); cette fois on distingue bien la trompe et les défenses recourbées. L'animal est surmonté d'un Equidé barbu. A peu près au même niveau, une tête, à la crinière hérissée, aux oreilles droites, qui paraît être encore celle d'un autre Équidé. Enfin, à $0^m,80$ du Mammouth, deux animaux se font suite, tous deux dans l'attitude du repos : Le premier, peut-être une Antilope, les pattes antérieures projetées en avant comme raidies, la tête est renversée en arrière. Le corps est très bien dessiné, et les pattes de derrière sont non seulement gravées, mais encore coloriées en brun presque noir, notamment au niveau des articulations et des sabots. La queue, très courte, est relevée et formée par une touffe de poids. Enfin, ce qui appelle surtout l'attention, c'est une série de taches noirâtres aussi, s'étendant, au nombre de onze, sur une seule ligne et à des intervalles à peu près égaux sur les flancs et le tronc. J'ajoute que le ventre, très proéminent, semble être celui d'une femelle pleine; il est strié de nombreux traits horizontaux. Quant au second animal, tacheté comme le précédent de quinze marques également sur une même ligne, il ne mesure pas moins de $1^m,27$ de longueur sur $1^m,08$ de hauteur.

» Tels sont les trois panneaux de la grotte de La Mouthe, que je désirais présenter aujourd'hui à l'Académie. J'ai estampé encore d'autres animaux dans ma dernière campagne; mais le travail de décalque n'est pas assez avancé pour pouvoir le soumettre, en ce moment, à son examen. »

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur une matière colorante des figures de la grotte de La Mouthe.* Note de M. **Henri Moissan.**

« M. Rivière, qui poursuit depuis longtemps des recherches anthropologiques au moyen des matériaux recueillis dans la grotte de La Mouthe, a

bien voulu nous remettre un échantillon d'une matière colorante noire provenant d'un dessin gravé sur la paroi de cette grotte et remontant à l'époque magdalénienne.

» Ce dessin, assez grossier, représentait un ruminant portant des taches noires. Ces dernières étaient formées par des stries sur lesquelles la couleur a été étendue. Il se trouvait à une distance de l'entrée d'environ 130^{m}.

» Cette matière colorante, examinée au microscope, est formée d'une poudre à grains très irréguliers, mélangés de petits fragments brillants et transparents. Ces derniers sont formés de parcelles de silice et de parcelles de carbonate de chaux. La poudre noire est irrégulière, elle a été obtenue par contusion; elle est entièrement formée d'oxyde de manganèse. Cette matière colorante est donc analogue, par sa nature, avec celle de la grotte de Font de Gaume, sur laquelle MM. Capitan et Breuil ([1]) ont déjà appelé l'attention des savants. Seulement, elle a été préparée avec beaucoup moins de soins.

» Nous ajouterons que M. Rivière nous a présenté, en même temps, des surfaces calcaires dont certaines parties, sous l'action des eaux, ont été recouvertes d'un dépôt irrégulier de sesquioxyde de fer hydraté, et dont l'aspect était complètement différent de celui des couleurs fixées par la main de l'homme sur une fresque primitive.

» De même une dent de rhinocéros qui nous a été remise par M. Rivière était recouverte d'un enduit noir brillant, très peu épais, ayant l'aspect de la plombagine et n'ayant pas la matité de la couleur noire décrite précédemment. Cette couche noire superficielle était formée d'oxyde de manganèse. La formation de cet enduit doit être attribuée à un dépôt d'oxyde de manganèse sous l'action d'une eau contenant une petite quantité de ce métal en solution, dépôt peroxydé ensuite par l'oxygène de l'air. Nous devons rappeler, à ce sujet, la remarque faite par Boussingault à propos de galets noirs rencontrés sur la côte de la Guayra au Venezuela ([2]). On sait qu'il en est de même pour certains granites de l'Orénoque, pour des syénites des bords de la mer Rouge et pour quelques roches cristallines du Congo. Ce phénomène est identique à celui indiqué par Lord George Campbell à propos de dents de poisson fossiles trouvées au fond des mers,

---

([1]) Capitan et Breuil, *Comptes rendus*, t. CXXXIV, 1902, p. 1536, et H. Moissan, *Comptes rendus*, t. CXXXIV, 1902, p. 1539.

([2]) Boussingault, *Sur l'apparition du manganèse à la surface des roches* (*Ann. de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXVII, 1882, p. 289).

auprès des Açores et des Philippines, dans l'expédition du *Challenger* [1].

» Ce vernis noir ne saurait être confondu avec la matière colorante formant les taches du ruminant de la grotte de La Mouthe. »

CORRESPONDANCE.

M. le **Ministre de l'Instruction publique** invite l'Académie à lui présenter une liste de deux candidats pour une place de Membre titulaire au Bureau des Longitudes, vacante par suite du décès de M. *Faye*.

(Renvoi à une Commission composée de la Section d'Astronomie, de la Section de Géométrie, de la Section de Géographie et Navigation, et du Secrétaire perpétuel pour les Sciences mathématiques).

M. **Gréhant**, M. **Tannery** prient l'Académie de les comprendre parmi les candidats à la place d'Académicien libre, devenue vacante par le décès de M. *Damour*.

M. **Duchaussoy** adresse des remercîments à l'Académie pour la distinction accordée à ses travaux.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, un Volume de M. *Louis Couturat*, intitulé : « Opuscules et fragments inédits de Leibniz, extraits des manuscrits de la Bibliothèque royale de Hanovre ».

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la réductibilité des équations différentielles.* Note de M. **R. Liouville**, présentée par M. Jordan.

« Je crois qu'il serait sans intérêt de discuter les appréciations émises au sujet de mes Notes précédentes, j'y renonce donc volontiers.

» Toutefois, la dernière Note de M. Painlevé me paraît créer, dans une question d'Analyse, dont l'importance est certaine, un malentendu qu'il est

---

(1) Voir aussi Gümbel, *Jahrb. für Mineral.*, 1878.

utile d'éclaircir; je pense y reconnaître aussi la véritable cause du désaccord qui subsiste entre M. Painlevé et moi.

» Dans ma Note du 1er septembre dernier, j'avais, à propos d'une équation différentielle du second ordre, montré comment, à un certain point de vue, son étude peut être rattachée à la construction d'un système, S, d'équations aux dérivées partielles, linéaires. J'avais conclu par une proposition dont M. Painlevé a donné, dans sa Note du 8 septembre, un énoncé précis et, sans qu'il s'en fût aperçu, rigoureusement conforme au mien.

» Afin d'en établir l'évidence immédiate, M. Painlevé remplace, dans sa dernière Note, cet énoncé par un autre et ce dernier traduit bien, en effet, une proposition intuitive; mais elle est aussi *toute différente de la première*, comme il est aisé de s'en convaincre.

» J'adopte les notations mêmes de cette Note : chacun des systèmes linéaires S, dont j'ai parlé, aurait pour solution générale une expression de cette espèce,

$$w = (a_1 u_1 + a_2 u_2 + a_3 u_3 + a_4 u_4) f, \tag{1}$$

$a_1, \ldots, a_4$ étant des constantes, f une fonction arbitraire des variables et $u_1, \ldots, u_4$ des intégrales de l'équation différentielle dont il s'agit : « Tous les systèmes S, dit M. Painlevé, peuvent s'obtenir de cette manière. »

» Il est d'ailleurs permis de supposer qu'une solution de ces systèmes est l'unité, et cette hypothèse, que j'ai faite, s'exprime, si l'on veut, par l'équation

$$u_4 f = 1,$$

d'après laquelle les trois solutions, non constantes, du système S, désignées dans ma dernière Note par z_1, z_2, z_3, seraient simplement les quotients de trois intégrales par une quatrième, c'est-à-dire encore des intégrales.

» Leur jacobien devrait alors s'évanouir. Or cela est impossible, puisque, pour définir les solutions z_i des systèmes linéaires que j'ai considérés, je leur ai précisément imposé la condition d'avoir pour jacobien l'unité.

» Au reste, on pouvait, pour ce jacobien, choisir une fonction donnée quelconque; un pareil choix ne joue aucun rôle dans la question et les équations définitives du problème n'en dépendent pas, pourvu que la valeur choisie ne soit pas nulle.

» Ainsi, les systèmes S, auxquels j'ai rattaché l'étude proposée, *n'ont pas, tous,* leurs solutions de la forme (1). J'avais cru pouvoir avancer, dans

ma dernière Note, qu'en cherchant à substituer une prétendue évidence à l'analyse dont j'ai fait usage, on s'exposerait à des restrictions importantes; on en voit ici un exemple.

» En fait, les trois inconnues z_i, que j'ai introduites, ne sont ni confondues avec des intégrales de l'équation proposée, ni réductibles à celles-ci par un artifice simple. C'est pourquoi je persiste à penser qu'elles échappent dès le principe à l'analyse de M. Painlevé et peuvent donner lieu à une réductibilité entièrement distincte de celle qu'il a étudiée au moyen du théorème de M. Drach.

» Il est même extrêmement vraisemblable qu'il y a d'autres manières encore de concevoir la réductibilité des équations différentielles. »

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les fonctions universelles du plan et des surfaces de Riemann.* Note de M. **A. Korn**, présentée par M. Émile Picard.

« Par analogie avec la définition des fonctions universelles dans l'espace que nous avons étudiées dans une Communication récente, nous appellerons dans le plan *fonction universelle* correspondant à un ou plusieurs contours σ, qui partagent le plan en un domaine intérieur et un domaine extérieur, toute fonction Φ_j continue avec ses premières dérivées dans tout le plan, s'annulant à l'infini et satisfaisant aux équations :

$$(1)\quad \left\{\begin{aligned} &\Delta\Phi_j = 0, \qquad \text{à l'extérieur de } \sigma,\\ &\Delta\Phi_j + k_j^2\Phi_j = 0, \qquad \text{à l'intérieur de } \sigma,\\ &\int_{i+e}\left[\left(\frac{\partial\Phi_j}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial\Phi_j}{\partial y}\right)^2\right] d\omega = 1,\\ &\int_i \Phi_j\, d\omega = 0; \end{aligned}\right.$$

k_j^2 s'appellera *le nombre correspondant à la fonction universelle* Φ_j.

» Nous supposerons σ de courbure continue; en désignant par f une fonction quelconque continue avec ses premières dérivées à l'intérieur de σ, satisfaisant à la condition

$$\int_i f\, d\omega = 0,$$

et, en partant du problème

$$\begin{aligned} &\Delta U = 0, \qquad \text{à l'extérieur de } \sigma,\\ &\Delta U + k^2 U = f, \qquad \text{à l'intérieur de } \sigma,\\ &\int_i U\, d\omega = 0 \end{aligned}$$

(U continue avec ses premières dérivées dans tout le plan et s'annulant à l'infini), on peut démontrer l'existence d'un nombre infini de fonctions universelles

$$\Phi_1, \quad \Phi_2, \quad \Phi_3, \quad \ldots$$

avec des nombres correspondants.

$$(0<) k_1^2 < k_2^2 < k_3^2 < \ldots,$$

et l'on peut démontrer que le potentiel logarithmique $\int_i f \log \frac{1}{r} d\omega$ peut être développé en série de fonctions universelles :

$$(2) \qquad \int_i f \log \frac{1}{r} d\omega = C_1 \Phi_1 + C_2 \Phi_2 + C_3 \Phi_3 + \ldots,$$

où

$$(3) \qquad C_j = \int_i f \Phi_j \, d\omega \qquad (j = 1, 2, 3, \ldots).$$

» Comme ces résultats peuvent être étendus au cas plus général où l'on remplace la seconde équation (1) par la suivante :

$$\Delta\Phi_j + k_j^2 \varphi^2 \Phi_j = 0, \qquad \text{à l'intérieur de } \sigma,$$

et, en supposant φ^2 continue avec ses premières dérivées à l'intérieur de σ et $\neq 0$, et comme par une représentation conforme :

$$\xi = F(z),$$
$$\zeta = \xi + i\eta, \qquad z = x + iy$$

deux équations de la forme

$$\Delta\Phi_j = 0, \qquad \Delta\Phi_j + k_j^2 \varphi^2 \Phi_j = 0$$

se changent en équations de la même forme

$$\Delta\Phi_j = 0, \qquad \Delta\Phi_j + k_j^2 \psi^2 \Phi_j = 0,$$

on peut généraliser la notion des fonctions universelles, les théorèmes d'existence et les développements en séries de fonctions universelles pour les surfaces de Riemann.

» Les fonctions universelles correspondant à un cercle de rayon R sont (nous posons de nouveau $\varphi^2 = 1$) :

$$(4) \qquad \begin{cases} \Phi_j = \dfrac{a_j \cos j\varphi + b_j \sin j\varphi}{r^j}, & \text{à l'extérieur,} \\ \Phi_j = \dfrac{I_j(k_j r)}{R^j I_j(k_j R)}(a_j \cos j\varphi + b_j \sin j\varphi), & \text{à l'intérieur,} \end{cases}$$

a_j, b_j étant des constantes arbitraires, k_j une racine de l'équation

$$(5) \qquad J_{j-1}(kR) = 0,$$

en posant

$$(6) \qquad J_j(x) = \sum_{\lambda=0}^{\lambda=\infty} (-1)^\lambda \frac{\left(\frac{x}{2}\right)^{n+2\lambda}}{\Pi(\lambda)\Pi(n+\lambda)} \qquad (j=0, 1, 2, \ldots).$$

Si σ se compose de n cercles σ_k de rayon R, dont les distances ρ_{ik} sont assez grandes en comparaison avec R, on pourra de nouveau suivre une méthode analogue à celle de Murphy. A chaque racine k_j des équations (5) correspond un nombre fini de fonctions universelles Φ_j avec des nombres K_j que l'on peut développer en séries dont chaque terme est de l'ordre $\frac{R}{\rho_{ik}}$ comparé avec le terme précédent, et dont les premiers termes sont donnés en (7) et (8) :

$$(7) \qquad K_j = k_j + k_{j1} + \ldots,$$

$$(8) \quad \begin{cases} \Phi_j = \dfrac{a_j^k \cos j\varphi_k + b_j^k \sin j\varphi_k}{r_k^j} + \ldots, & \text{à l'extérieur de } \sigma_k\text{, près de } \sigma_k, \\ \Phi_j = \dfrac{J_j(k_j r_k)}{R^j J_j(k_j R)}(a_j^k \cos j\varphi_k + b_j^k \sin j\varphi_k) + \ldots, & \text{à l'intérieur de } \sigma_k. \end{cases}$$

» Ici les $a_j^k, b_j^k (k=1, 2, \ldots, n)$ ne sont pas arbitraires, comme a_j, b_j dans les équations (4), mais ils doivent, avec k_{j1}, satisfaire à un système d'équations linéaires :

$$(9) \quad \begin{cases} \dfrac{k_j}{R^{j-2}} \dfrac{J'_{j-1}(k_j R)}{J_j(k_j R)} k_{j1}(a_j^k \cos j\varphi_k + b_j^k \sin j\varphi_k) \\ \qquad = -2j \sum\limits_i \left(\dfrac{a_j^i \cos j\varphi_i + b_j^i \sin j\varphi_i}{r_i^j}\right)_j^k \qquad (k=1, 2, \ldots, n), \end{cases}$$

où nous désignons par $\left[\frac{a_j^i \cos j\varphi_i + b_j^i \sin j\varphi_i}{r_i^j}\right]_j^k$ la fonction d'ordre j dans le développement de $\frac{a_j^i \cos j\varphi_i + b_j^i \sin j\varphi_i}{r_i^j}$ en série trigonométrique de l'argument φ_k sur le cercle σ_k, et en étendant la somme $\sum\limits_i$ sur tous les cercles, excepté σ_k.

» Ces équations (9) donnent les a_j^k, b_j^k à un facteur constant près, qui reste arbitraire, et k_{j1} comme racine d'une équation algébrique.

» A part des fonctions φ_j calculées ainsi en supposant qu'aucun $(a_j^k)^2+(b_j^k)^2$ n'est nul, il peut y avoir encore des fonctions φ_j correspondant aux cas où une ou plusieurs de ces constantes soient nulles; dans ces cas on calculera les premiers termes des séries (7) et (8) tout à fait de la même manière, mais comme si les cercles auxquels correspondent des $(a_j^k)^2+(b_j^k)^2=0$ n'existaient pas. »

GÉOMÉTRIE. — *Sur les surfaces qui se correspondent avec parallélisme des plans tangents et conservation des aires.* Note de M. C. GUICHARD.

« Les plans tangents correspondants étant parallèles, la conservation des aires revient à celle de la courbure totale.

» Soient alors M et M′ les points correspondants de deux surfaces, dont les plans tangents en M et M′ sont parallèles. Il existera, *en général*, sur la surface M, deux directions MS, MT qui sont parallèles respectivement aux directions M′S′, M′T′ qui leur correspondent sur M′.

» Je prends, comme paramètres u et v, les paramètres des courbes tangentes aux droites MS, MT. Les courbes coordonnées forment alors sur les surfaces M et M′ des réseaux conjugués parallèles. Le milieu N de MM′ décrit un réseau parallèle aux précédents (Ribeaucour).

» La droite MM′ décrit une congruence rapportée à ses développables; soient F et F′ les foyers de cette congruence.

» Si u varie seul, la droite MM′ touche une courbe en F; les points M et M′ décrivent des courbes qui ont pour tangentes MS et M′S′; ces tangentes étant parallèles, le rapport des arcs infiniment petits décrits par M et M′ est égal à $\frac{FM}{FM'}$; le rapport des rayons de courbure de ces courbes a la même valeur. Si l'on remarque maintenant que les normales principales à ces courbes sont parallèles, qu'il en est de même des normales aux surfaces (M) et (M′), on conclura, par l'application du théorème de Meusnier, que le rapport des rayons de courbure normale des courbes décrites par M et M′ est égal à

$$\frac{FM}{FM'}.$$

» De même si v varie seul, le rapport des rayons de courbure normale des courbes décrites par M et M′ est égal à

$$\frac{F'M}{F'M'}.$$

Il en résulte que, si R_1 et R_2 sont les rayons de courbure normale des courbes coordonnées en M; R'_1 et R'_2 ceux de ces courbes en M′, on a

$$\frac{R_1 \times R_2}{R'_1 \times R'_2} = \frac{FM \times F'M}{FM' \times F'M'}.$$

» Mais l'angle des courbes conjuguées en M et M′ étant le même, les produits $R_1 R_2$ et $R'_1 R'_2$ ne diffèrent que par un même facteur du produit des rayons de courbure principaux en M et M′. On a donc

$$(1) \qquad \frac{\text{Courbure totale en M}}{\text{Courbure totale en M}'} = \frac{FM' \times F'M'}{FM \times F'M}.$$

Il en résulte que, si les surfaces M et M′ ont la même courbure totale en M et en M′, le milieu N de MM′ sera aussi le milieu de FF′; par conséquent la congruence décrite par MM′ est une congruence de Ribaucour; donc :

» *Si deux surfaces se correspondent avec parallélisme des plans tangents et conservation des aires, la droite qui joint les points correspondants décrit une congruence de Ribaucour; le lieu des milieux du segment formé par les points correspondants décrit la surface moyenne de cette congruence.*

» Réciproquement, soit G une congruence de Ribaucour, N sa surface moyenne; on sait qu'il existe un point P décrivant un réseau ponctuel à invariants égaux parallèle au réseau N et que la droite G est parallèle à la droite qui joint le point P à un point fixe O. Si l'on porte sur la droite G, à partir du point N, des longueurs NM, NM′ égales à $K \times OP$, K étant une constante; les points M et M′ décriront des réseaux parallèles au réseau N. La formule (1) montre ensuite que les surfaces décrites par M et M′ ont la même courbure totale.

» On voit que nous pouvons former ainsi tous les couples des surfaces demandées.

» Si l'on veut, en outre, que les lignes de courbure se conservent sur les surfaces M et M′, il faudra que le réseau décrit par N soit formé des lignes de courbure; ce réseau étant à invariants égaux ponctuels, N décrira une surface isothermique; donc :

» *Si deux surfaces se correspondent avec parallélisme des plans tangents, conservation des lignes de courbure et conservation des aires, le milieu de la droite qui joint les points correspondants décrit une surface isothermique.*

» Signalons encore le cas particulier suivant : supposons que les focales de la congruence de Ribaucour G se réduisent à des courbes C et C′; le segment OP du cas général est équipollent à FF′, donc :

» *Si deux points* F *et* F′ *décrivent des courbes* C *et* C′ *et si l'on prend sur la*

droite FF′ *des points* M *et* M′ *tels que*

$$\frac{MF}{MF'} = K, \qquad \frac{M'F'}{M'F} = K,$$

K *étant une constante, les surfaces décrites par* M *et* M′ *se correspondent avec parallélisme des plans tangents et conservation des aires.* »

PHYSIQUE. — *Constatation d'un champ tournant électromagnétique, produit par une modification hélicoïdale des stratifications, dans un tube à air raréfié.* Note de M. **Th. Tommasina.**

« Les phénomènes que j'ai l'honneur de signaler à l'Académie ont été observés à l'aide d'un tube cylindrique à air raréfié, ayant 60^{cm} de long et 3^{cm} de diamètre, muni à l'une des extrémités d'un réservoir à communication capillaire, contenant de la potasse caustique.

» L'une des électrodes, fixée dans un appendice latéral du tube, à proximité de sa partie capillaire, est constituée par un fil d'aluminium qui entre obliquement jusqu'au centre du tube, tandis que l'autre électrode porte un miroir plan de platine, normal à l'axe. Ce tube donne de très belles stratifications et produit devant la cathode un espace sombre de Faraday, dont la longueur dépasse 10^{cm}. L'approche d'un aimant allonge ou raccourcit cet espace, et l'on obtient très nettement les déviations latérales et les déformations connues des stratifications. Ainsi, si l'on promène le tube normalement aux lignes de force entre les pôles d'un aimant en fer à cheval, on voit les anneaux devenir plus lumineux et doubler ou tripler de nombre dans le champ magnétique. Si, au contraire, on déplace l'aimant parallèlement à sa ligne polaire et à l'axe du tube, en le tenant à proximité de l'une des électrodes et faisant un mouvement de va-et-vient, on observe à l'autre électrode le phénomène curieux que voici :

» Les stratifications lumineuses, suivant le sens du déplacement de l'aimant, semblent sortir ou entrer dans un étui invisible, dont l'ouverture se trouverait à 7^{mm} ou 8^{mm} devant l'électrode, précisément comme ce serait le cas pour un solénoïde élastique, fixé au fond de l'étui par l'une de ses extrémités pendant que celle qui est visible serait attirée par l'un des pôles de l'aimant ou repoussée par l'autre. C'est la recherche de la cause de cette apparence curieuse, qui m'a conduit à la constatation du fait que j'ai indiqué dans le titre.

» Dans le dispositif de cette expérience, les électrodes du tube à vide étaient reliées directement aux bornes du secondaire de la bobine d'induction ; chaque électrode devenant ainsi successivement anode et cathode, il apparaissait un espace sombre de Faraday à chaque extrémité du tube, mais on y distinguait également les stratifications, bien que, naturellement, beaucoup moins lumineuses que dans la partie centrale. Or, l'électrode munie de miroir se trouvait être anode pour l'extra-courant de rupture, lorsqu'un point brillant sur le bord du miroir attira mon attention. Ce point

projetait une tache lumineuse sur la partie de la paroi du tube de son côté. Lorsqu'on approchait l'aimant, cette tache était repoussée ou attirée de plus de 120°, se déplaçant toujours dans un plan parallèle à celui du miroir. Ceci démontrait que le point brillant n'était autre que le point lumineux qu'on voit toujours à l'extrémité d'une anode linéaire. En effet, en faisant les interruptions à la main, j'ai constaté que le point n'apparaissait qu'aux ruptures du courant primaire; il indiquait donc l'endroit où l'émission anodique était *maxima;* aussi, la déviation magnétique, très visible, de ce point, présentait le plus grand intérêt. J'augmentai graduellement le courant et j'observai que l'angle de la déviation produite par l'aimant allait en croissant. Lorsqu'il fut presque de 180°, je la vis quelquefois faire un tour complet. J'attribuai la chose à la rapidité avec laquelle j'avais approché l'aimant; mais, ayant augmenté de nouveau le courant, je vis tout à coup se produire un obscurcissement instantané du tube, puis un plus fort éclat, accompagné des modifications suivantes :

» L'espace sombre du côté du miroir sensiblement raccourci, la tache lumineuse transformée en bague lumineuse, le point brillant disparu, tandis que tout le bord du miroir avait gagné d'éclat. En outre, les stratifications, qui étaient devenues peu à peu sensiblement inclinées et produisaient un entrecroisement flou dans la partie centrale, s'étaient modifiées et avaient repris leur forme primitive, normale à l'axe du tube. Enfin, une rotation intérieure était parfaitement visible, de même qu'une pulsation longitudinale, mais la rotation semblait plus rapide et plus régulière.

» Quand on diminua l'intensité du courant, la rotation ne cessa qu'avec la rupture du circuit; après quelques instants d'arrêt, l'expérience étant recommencée lorsque l'intensité qui allait en croissant eut atteint le point critique, la rotation se manifesta tout à coup sans l'intervention d'aucun amorçage magnétique extérieur.

» Par la simple insertion dans le circuit, pendant la rotation, d'une décharge dans le pétrole, pour éliminer le courant induit de fermeture, et en utilisant un courant de plus en plus faible, avec des interruptions très lentes, j'ai pu voir nettement la chose. Le volume de la luminescence anodique ne formait plus qu'une espèce de ruban en hélice, dont les spires continuaient à s'allonger pendant que leur nombre diminuait. Lorsqu'il n'y eut plus qu'une seule spire tenant toute la longueur du tube, on la vit se détordre de plus en plus et devenir droite quant tout mouvement de rotation eut cessé.

» En faisant ensuite fonctionner comme anode l'électrode sans miroir, et étudiant à la loupe le point brillant, j'ai constaté qu'il a une forme sphérique, qu'il n'est pas placé précisément à l'extrémité du fil fin, mais un peu de côté; son contour est net, bien qu'un mouvement pulsatoire soit très visible dans toute sa masse, mouvement qui semble synchrone avec celui du trembleur. En outre, on en voit souvent deux ou trois, disposés en grappes, mais les autres sont moins lumineux et jaunâtres. Tous occupent une position absolument invariable; le plus brillant est toujours le même, les trois couronnent l'extrémité du fil, dont toutes les autres parties n'émettent aucune lumière.

» J'ai observé également que, soit le fil, soit le miroir, lorsqu'ils fonctionnent comme cathode, sont frappés continuellement de tous les côtés (le miroir presque autant sur ses deux faces) d'un certain nombre de particules qui produisent de petites étincelles très brillantes, accompagnées quelquefois d'un petit jet de luminosité en

forme d'auréole. Jamais ce phénomène ne se manifeste lorsqu'ils fonctionnent comme anode; cette projection de particules est donc d'origine anodique.

» Tous ces faits me semblent confirmer l'origine anodique de ces phénomènes et le rôle que la réflexion doit jouer dans la modification cathodique. J'ajoute seulement que, si les charges sont transmises suivant le faisceau hélicoïdal, celui-ci doit se comporter comme un solénoïde parcouru par un courant. Dans ce cas, ce faisceau, qui serait le faisceau déviable, tournerait sous l'action de l'autre partie du courant qui parcourt le faisceau non déviable, précisément comme un solénoïde mobile autour d'un courant linéaire fixe. »

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur une soi-disant réduction électrolytique du chlorate de potassium.* Note de M. **André Brochet**, présentée par M. H. Moissan.

« Le chlorate de potassium ne peut être transformé en chlorure par réduction cathodique, Lorsque l'on électrolyse une solution de chlorure de potassium, on remarque bien, il est vrai, une absorption d'hydrogène; mais c'est le fait de la réduction de l'hypochlorite servant toujours de terme de passage entre le chlorure et le chlorate. J'ai démontré en effet (*Comptes rendus*, t. CXXX, p. 1624) que l'électrolyse du chlorure de potassium en présence d'oxyde de cobalt ne donnait pas de chlorate, en raison précisément de la destruction de l'hypochlorite formé. Ce point confirmé même en milieu alcalin, alors que, dans l'électrolyse sans oxyde de cobalt, l'hypochlorite ne peut être décelé, montre évidemment que la faible réduction que l'on obtient dans ces conditions est bien encore le fait de l'hypochlorite. Ces expériences établissaient, en outre, l'impossibilité de la formation primaire du chlorate de potassium, ainsi que l'admettaient les théories d'Œttel et de Fœrster sur l'électrolyse des chlorures alcalins.

» Le professeur Bancroft (*Transactions of the American electrochemical Society*, t. I, p. 65) et M. Burrows (*The Journal of physical Chemistry*, t. VI, p. 417) ont fait un certain nombre de recherches sur un procédé de réduction électrolytique du chlorate de potassium. Ayant émis quelques doutes sur leurs théories, j'ai repris leurs essais. Au point de vue expérimental, je suis d'accord avec eux sur ce fait, que l'électrolyse du chlorate de potassium avec une anode de cuivre donne naissance à du chlorure de potassium en quantité plus grande que ne le prévoit la théorie admettant

une réduction par l'hydrogène cathodique d'après l'équation

$$(1)\qquad ClO^3K + 3H^2 = ClK + 3H^2O.$$

» Je suis en désaccord avec eux sur ce point, que le précipité brun formé n'est pas de l'oxyde de cuivre pur obtenu en quantité théorique, mais un mélange complexe renfermant, à côté de l'oxyde de cuivre, du cuivre métallique et une faible quantité de chlorure, ainsi que sur d'autres points de détail. Je suis en désaccord avec eux relativement à la théorie de la réaction.

» Je suis arrivé aux conclusions suivantes :

» Dans l'électrolyse des sels alcalins au moyen d'une anode soluble, on obtient successivement : formation du sel du métal, précipitation par l'alcali formé à la cathode de l'hydrate, lequel est réduit par l'hydrogène, de sorte que l'on n'observe aucune réaction apparente, mais un simple changement d'état physique du métal.

» Lorsque l'on fait l'électrolyse du chlorate de potassium avec une anode de cuivre, à côté de cette série *normale* de réactions on remarque une série *anormale*, d'ordre purement chimique, due à la décomposition au contact du cuivre métallique, d'après la réaction (2), du chlorate de cuivre formé.

$$(2)\qquad (ClO^3)^2Cu + 6Cu = CuCl^2 + 6CuO.$$

» Cette réaction est d'ailleurs très simple à réaliser; il suffit en effet de faire bouillir une solution concentrée de chlorate de cuivre en présence de tournure de cuivre, pour obtenir presque immédiatement un abondant précipité avec le nitrate d'argent. Si l'on maintient le mélange au bain-marie, on constate au bout de 1 heure environ la formation d'un précipité vert, et la quantité de chlorure diminue dans la solution. Ce précipité vert est formé d'oxyde de cuivre renfermant du chlorate et du chlorure, ces derniers probablement à l'état de sels basiques insolubles dans l'eau. On constate en même temps que le cuivre se recouvre d'hydrate d'oxyde cuivreux jaune.

» On peut donc admettre qu'il se forme primitivement du chlorure cuivrique et de l'oxyde cuivreux, lequel se transforme en oxyde cuivrique en précipitant le chlorure à l'état de sel basique ainsi qu'une certaine quantité de chlorate.

» Cette réaction se passe également à froid, mais elle est beaucoup plus lente et le précipité obtenu est bleu au lieu d'être vert. Il y a réduction dans les mêmes conditions, mais avec beaucoup moins d'intensité, en utilisant

une solution de chlorate de potassium à 50g par litre, additionnée de sulfate de cuivre.

» La réaction (2) se passe, à côté de la série *normale* de réactions, dans l'électrolyse du chlorate de cuivre et dans celle du chlorate de potassium avec anode de cuivre. Mais alors que, dans le premier cas, on obtient une poudre bleue renfermant des sels basiques du chlorate et du chlorure, analogue à celle obtenue sans électrolyse, et un dépôt de cuivre, très vilain, il est vrai ; dans le second cas, les sels basiques sont en majeure partie détruits par la potasse ou réduits par l'hydrogène, de sorte que l'oxyde noir obtenu renferme une forte proportion de cuivre métallique et une faible quantité seulement de chlorure, la majeure partie étant passée en solution ; mais il ne renferme pas de chlorate.

» Cette série *anormale* de réactions explique également la forte proportion de chlorure formé. En effet :

» Deux fois 26,8 ampères-heures (96540 coulombs) fournis à l'électrolyseur décomposent une molécule-gramme de chlorate de cuivre ou deux de chlorate de potassium pour mettre en liberté 2 ClO^3 pouvant donner la réaction suivante :

$$2\,ClO^3 + 7\,Cu = Cu\,Cl^2 + 6\,CuO, \qquad (3)$$

c'est-à-dire mettent en liberté 2 Cl sous forme de chlorure.

» Or, si nous considérons la réaction (1), nous voyons que pour obtenir 2 Cl sous forme de chlorure par électrolyse du chlorate de potassium, il faudra 6H. Ce n'est donc plus deux fois, mais douze fois 26,8 ampères-heures qu'il faudra fournir à l'électrolyseur.

» Le rendement, si l'on admet seulement la série anormale de réactions basée sur la décomposition du chlorate de cuivre, pourra donc atteindre 600 pour 100 de la quantité de chlorure calculé d'après la réaction (1).

» Le rendement de 150 à 200 pour 100 que l'on obtient pratiquement montre donc bien qu'à côté de la série *anormale* se passe également la série *normale* sans formation de chlorure.

» Le fait signalé par MM. Bancroft et Burrows, de *la réduction électrolytique du chlorate de potassium*, n'est donc pas précisément en rapport avec ce titre, bien qu'il corresponde à la réaction apparente indiquée. Le chlorate de potassium, lui-même, est irréductible, et sa prétendue réduction est le résultat de l'action intermédiaire du cuivre métallique sur le chlorate de cuivre. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur un mode de formation des phénols.* Note de M. F. **Bodroux**, présentée par M. Troost.

» Lorsqu'on abandonne à l'air un composé organo-magnésien, celui-ci est rapidement détruit. La vapeur d'eau contenue dans l'atmosphère le décompose avec mise en liberté d'hydrocarbure, mais, en même temps, l'oxygène de l'air réagit de la manière suivante :

$$\begin{matrix} R \\ Br \end{matrix}\Big\rangle Mg + O = \begin{matrix} R-O \\ Br \end{matrix}\Big\rangle Mg.$$

» Cette action se manifeste bien avec le bromure de phényle-magnésium qui, dans les conditions précédentes, répand au bout de quelques heures une forte odeur de phénol.

» Les composés ainsi formés sont détruits par l'acide chlorhydrique avec mise en liberté d'un alcool ou d'un phénol, suivant le cas.

$$\begin{matrix} R-O \\ Br \end{matrix}\Big\rangle Mg + HCl = \begin{matrix} Cl \\ Br \end{matrix}\Big\rangle Mg + R-OH.$$

» J'ai étudié cette réaction sur quelques dérivés organo-métalliques, obtenus en partant de composés benzéniques bromés dans le noyau, et j'ai réussi à obtenir les phénols correspondants. Voici le mode opératoire employé :

» Dans la solution organo-magnésienne, je fais passer bulle à bulle de l'oxygène ou de l'air, privé d'anhydride carbonique et de vapeur d'eau. La liqueur s'échauffe légèrement. Au bout de 4 heures, l'éther étant revenu à la température ordinaire, j'arrête le dégagement gazeux, et après traitement à l'acide chlorhydrique étendu, puis à l'eau pure, je décante l'éther, je le sèche sur du chlorure de calcium, puis je le chasse par distillation. Le résidu agité avec une solution de potasse lui cède le phénol produit, que je précipite par un acide, après filtration.

» En opérant ainsi j'ai transformé le bromobenzène en phénol, l'ortho et le parabromotoluène en crésols correspondants. En partant de l'anisol parabromé [1] j'ai obtenu l'éther monométhylique et l'hydroquinone, et le phénétol parabromé m'a donné l'éther monoéthylique de ce diphénol.

---

[1] Les dérivés monobromés dans le noyau des oxydes phénoliques réagissent facilement sur le magnésium, si l'on a soin de n'employer que peu d'éther et d'amorcer la réaction au moyen de quelques fragments d'iode. Je ferai connaître prochainement les résultats que j'ai obtenus avec ces composés organomagnésiens.

» Malheureusement la quantité de phénol obtenue dans chaque opération est faible. Elle varie du $\frac{1}{20}$ au $\frac{1}{10}$ de la quantité théorique, suivant le cas. Je me propose de rechercher si, en modifiant le mode opératoire, il ne serait pas possible d'améliorer le rendement. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le dinitroacétate d'éthyle.* Note de MM. L. BOUVEAULT et A. WAHL, présentée par M. A. Haller.

« Dans une Note antérieure (*Comptes rendus,* t. CXXXI, p. 748), nous avons indiqué la préparation du nitroacétate d'éthyle par le dédoublement du nitrodiméthylacrylate d'éthyle-α, sous l'influence de l'ammoniac gazeux. Cette méthode, quoique donnant de très bons rendements, exige néanmoins une suite de manipulations assez longue; aussi avons-nous cherché à nous procurer l'éther nitroacétique par des moyens plus commodes.

» MM. Bouveault et Bongert (*Comptes rendus,* t. CXXXI, p. 1569), en effectuant la nitration de l'éther acétylacétique, ont obtenu un dérivé nitré dont la composition répond à un dimère du produit de déshydratation du nitroacétate d'éthyle. On pouvait supposer qu'en se plaçant dans des conditions telles que la déshydratation n'ait pas lieu, on arriverait ainsi à préparer le nitroacétate d'éthyle par nitration directe. Pour cela, nous avons essayé d'opérer à basse température, mais l'acide nitrique fumant ordinaire, ne réagissant pas au-dessous de 25°-30° C., nous l'avons remplacé par l'acide nitrique *réel.* Nous avons fait agir cet acide sur l'éther acétylacétique en refroidissant soit par du chlorure de méthyle bouillant, soit par un mélange de neige carbonique et d'acétone, mais cela sans obtenir des résultats notablement différents de ceux déjà connus.

» L'un de nous a déjà indiqué d'autre part (*Comptes rendus,* t. CXXXII, p. 1050) que la saponification partielle du nitromalonate d'éthyle par la potasse aqueuse bouillante fournit du nitroacétate d'éthyle, mais avec de très mauvais rendements. En remplaçant la potasse aqueuse par de l'eau de baryte, de la pyridine, de l'ammoniaque, dans des conditions très variées, nous n'avons pu que constater la destruction complète de l'éther nitromalonique. Nous avons alors songé à soumettre à l'action de l'acide nitrique fumant le malonate acide d'éthyle, espérant que cet éther serait dédoublé, dans ces conditions, en acide carbonique et acétate d'éthyle naissant susceptible de réagir aussitôt avec l'acide nitrique.

» Quand on verse lentement 1 partie de malonate acide d'éthyle dans 3 parties d'acide nitrique fumant ordinaire, il se produit un échauffement, et l'on constate un dégagement d'acide carbonique; on refroidit de manière à ne pas dépasser 25° à 30° C., puis on verse sur de la glace. Il se dépose une huile lourde qui est rassemblée à l'éther; l'éther, lavé à l'eau, au carbonate de sodium, de nouveau à l'eau, puis distillé au bain-marie, abandonne une petite quantité d'un liquide plus lourd que l'eau qui a été caractérisé par son point d'ébullition et par l'amide cristallisée qu'il donne avec

l'ammoniaque aqueuse comme étant du bisanhydronitroacétate d'éthyle décrit par MM. Bouveault et Bongert.

» Les liquides alcalins venant du lavage au carbonate de soude et qui sont fortement colorés en rouge sont acidifiés par un acide minéral. Il se précipite une huile peu colorée que la distillation dans le vide décompose fortement; pour purifier le produit, il faut passer par l'intermédiaire de son sel de potassium qui se forme en ajoutant de la potasse alcoolique à une solution du produit dans l'alcool absolu. Le précipité jaune cristallin est redissous dans l'alcool bouillant d'où il se dépose par refroidissement en aiguilles jaunes longues de plusieurs centimètres et auxquelles l'analyse assigne la formule du *sel de potassium du dinitro-acétate d'éthyle* $C^4H^5Az^2O^6K$. Chauffé sur la lame de platine, ce sel déflagre avec violence; il est soluble dans l'eau qu'il colore en jaune. Sa solution aqueuse précipite par les acides minéraux une huile incolore qui, séchée dans le vide, répond à la formule $C^4H^6Az^2O^6$; son poids moléculaire déterminé au sein de la benzine a été trouvé PM $=$ 180 (la théorie exige 178).

» C'est donc là du *dinitro-acétate d'éthyle*, formé d'après l'équation

$$CH^2\left\langle\begin{matrix}CO\,OH\\ CO\,OC^2H^5\end{matrix}\right. + 2AzO^3H = CO^2 + CH\left\langle\begin{matrix}AzO^2\\ CO\,OC^2H^5\\ AzO^2\end{matrix}\right. + 2H^2O.$$

» Le dinitro-acétate d'éthyle constitue un liquide incolore, très mobile, plus lourd que l'eau ($D_0^0 = 1,369$), dans laquelle il est légèrement soluble en la colorant en jaune. Il est doué de propriétés acides très énergiques; il décompose les carbonates, et les solutions aqueuses de ses sels alcalins ne sont décomposées ni par l'acide acétique, ni par l'acide oxalique; les acides minéraux précipitent immédiatement l'éther-dinitro-acétique.

» On obtient son *sel ammoniacal* en faisant passer de l'ammoniac sec dans une solution du dérivé nitré dans l'éther ou la benzine : pour l'avoir pur on le dissout à chaud dans un mélange d'alcool méthylique et de benzine, d'où il cristallise par refroidissement en magnifiques aiguilles jaune soufre.

» Nous avons depuis rencontré le dinitro-acétate d'éthyle dans toutes les nitrations des éthers acryliques substitués et aussi dans le cas de la nitration de l'éther acétylacétique. Nous l'avons toujours isolé sous forme de son sel de potassium, qui est caractéristique.

» Sa formation est due à ce que l'acide nitrique, réagissant sur ces éthers non saturés, pour donner naissance à des dérivés nitrés, provoque en même temps un dédoublement partiel de la molécule à l'endroit de la double liaison. »

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Influence de la nature du milieu extérieur sur l'état d'hydratation de la plante.* Note de MM. **Eug. Charabot** et **A. Hébert**, présentée par M. A. Haller.

« Quand on étudie le mécanisme de la formation des éthers chez la plante, on constate qu'il subsiste, à côté des produits formés, un excès des

substances réagissantes; en d'autres termes, on rencontre, dans le végétal considéré, un mélange d'éther composé d'alcool libre, d'acide et d'eau. Conformément aux idées de M. Berthelot sur l'éthérification, la réaction

$$\text{alcool} + \text{acide} = \text{éther} + \text{eau}$$

doit donc être limitée par la réaction inverse, et l'état d'équilibre doit dépendre de la proportion d'eau contenue dans le milieu. Par conséquent, c'est, il y a lieu de le supposer, en favorisant l'élimination mécanique de l'eau que la fonction chlorophyllienne doit activer l'éthérification (voir *Comptes rendus*, t. CXXXII, p. 159). Dans le but d'éclaircir ce point, nous avons soumis la plante à des influences susceptibles d'affecter à la fois les phénomènes chimiques et les phénomènes physiologiques, pensant ainsi arriver à saisir les liens qui existent entre ces deux ordres de phénomènes.

» En particulier, l'arrivée de l'eau par les racines et son départ par les organes chlorophylliens sont en relation avec la composition minérale des milieux au contact desquels vivent les racines. D'autre part, cette composition est elle-même en relation avec les échanges gazeux qui accompagnent la formation et l'évolution de la matière végétale. Il en résulte que, en modifiant la nature chimique du milieu extérieur, on doit modifier à la fois et la marche des phénomènes chimiques et celle des phénomènes physiologiques, de façon à constater les liens qui unissent les uns aux autres. Telles sont les considérations qui ont orienté nos recherches et nous ont conduits à soumettre une plante à l'influence de divers sels minéraux pour observer les variations qu'elle subit au double point de vue qui nous intéresse.

» Nous avons fait connaître les raisons qui ont déterminé le choix de la menthe poivrée pour l'expérimentation, nous avons exposé aussi les résultats obtenus en 1901 en soumettant la plante à l'influence de deux sels : le chlorure de sodium d'une part, le nitrate de sodium d'autre part (*Comptes rendus*, t. CXXXIV, p. 181 et p. 1228). Ces premières recherches avaient pour but de fournir des indications sur les facteurs devant être spécialement envisagés au cours des expériences plus générales que nous avons entreprises depuis. Dans cette Note nous étudierons l'influence de divers sels minéraux ajoutés au sol sur l'état d'hydratation de la plante.

» Le terrain affecté à nos cultures a été divisé en 13 lots : l'un d'eux a été réservé pour la culture normale, c'est-à-dire sans addition de sels minéraux; il fournira les plantes témoins; à chacun des autres lots nous avons ajouté, le 25 mai 1902, une solution de l'un des sels minéraux suivants : *chlorures* de sodium, de potassium, d'ammonium; *sulfates* de sodium, de potassium, d'ammonium, sulfate ferreux, sulfate de

manganèse; *nitrates* de sodium, de potassium, d'ammonium; *phosphate* disodique (500^{kg} de chacun des sels de sodium à l'hectare et, pour les autres sels, des quantités équimoléculaires).

» Un premier prélèvement de plantes pour l'analyse a été effectué le 25 mai, jour de l'addition des sels minéraux; le 21 août, à la fin de la végétation, nous avons fait un second prélèvement dans chacun des lots affectés aux diverses cultures. Mettons en évidence les augmentations de la proportion de matière organique et les diminutions de la proportion d'eau subies, du 25 mai au 21 août, par les plantes cultivées dans les divers milieux.

	Augmentation de la proportion centésimale de matière organique.			Diminution de la proportion centésimale d'eau.		
	Racines.	Organes aériens.	Plante entière.	Racines.	Organes aériens.	Plante entière.
Culture normale.........	3,49	7,36	6,34	−0,2	7,2	5,1
Culture au NaCl.........	9,69	10,05	9,87	6,4	9,8	8,6
» KCl..........	17,25	15,38	15,68	14,9	15,3	14,9
» AzH^4Cl......	10,02	13,34	12,43	8,3	13,3	11,7
Culture au SO^4Na^2.......	10,23	15,57	14,18	6,7	15,7	13,2
» SO^4K^2.......	13,26	13,86	12,84	9,9	12,5	11,5
» $SO^4(AzH^4)^2$...	18,95	19,96	19,47	16,7	20,3	19,0
» SO^4Fe.......	12,04	13,96	13,34	8,9	13,6	12,1
» SO^4Mn.......	7,87	11,99	10,22	4,3	10,9	8,9
Culture au AzO^3Na......	17,50	16,16	16,13	14,8	16,1	15,2
» AzO^3K.......	12,00	18,96	17,32	9,6	19,1	16,6
» AzO^3AzH^4...	20,75	21,80	21,42	18,9	22,7	21,4
Culture au PO^4Na^2H....	13,09	10,56	10,74	10,0	10,2	9,5

» On peut, d'après les résultats inscrits dans ce Tableau, généraliser les conclusions que nous avons été amenés à formuler à la suite de nos études sur l'influence du chlorure de sodium et du nitrate de sodium, et dire que *l'addition au sol d'un sel minéral a pour effet d'accélérer la diminution de la proportion d'eau chez la plante*. L'effet des sels minéraux est donc analogue à celui d'un éclairement plus intense, M. Berthelot (*Comptes rendus*, t. CXXVIII, p. 139) ayant constaté que les plantes poussant au soleil sont moins hydratées que celles poussant à l'ombre.

» Les moyennes des nombres correspondant aux sels d'un même acide sont les suivantes :

	Diminution moyenne de la proportion d'eau		
	dans les racines.	dans les parties aériennes.	dans la plante entière.
Nitrates..............	17,8	19,3	17,7
Sulfates..............	9,3	14,6	12,9
Chlorures............	9,9	12,8	11,7
Phosphate disodique ..	10,0	10,2	9,5

» Ce sont donc les nitrates qui favorisent le plus la perte d'eau; viennent ensuite les sulfates, les chlorures, enfin le phosphate disodique. »

BIOLOGIE. — *Observations sur la théorie du cloisonnement.* Note de **P.-A. Dangeard**, présentée par M. Guignard.

« Nous avons été conduit progressivement à l'idée que toute théorie générale relative à la reproduction, à la nutrition, à la sexualité, à toutes les grandes fonctions de l'être, en un mot, doit avoir sa base et son point de départ chez les organismes inférieurs. Nous avons déjà formulé dans ces conditions une nouvelle théorie de la sexualité (1); nous voudrions montrer aujourd'hui qu'on aurait avantage à suivre la même voie dans l'étude du cloisonnement.

» On considère avec raison les lois d'Hertwig et de Pflueger comme fondamentales; nous les rappelons brièvement.

» Selon Hertwig, *les deux pôles du fuseau nucléaire viennent se placer dans la direction de la plus grande masse de protoplasma*, à peu près de la même manière que la position des pôles d'un aimant est influencée par les particules de fer qui l'environnent. D'après Pflueger, *le fuseau nucléaire s'oriente dans le sens de la moindre résistance.*

» L'étude des Flagellés prouve : 1° que ces lois n'ont qu'un caractère secondaire; 2° qu'elles sont le résultat de modifications introduites dans l'organisme cellulaire au cours de l'évolution.

» Chez les Flagellés, en effet, la division est longitudinale; cependant, très souvent le corps est cylindrique; le fuseau nucléaire s'établit dans le sens de la plus petite largeur de la cellule et aussi dans le sens de la plus grande résistance, ce qui est contraire à la fois aux lois d'Hertwig et de Pflueger.

» C'est que chez les Flagellés, ancêtres des Métaphytes et des Métazoaires, nous nous trouvons en présence d'un cloisonnement primitif qui a pour but de séparer une cellule en deux moitiés symétriques et équivalentes; ce résultat n'est atteint qu'autant que les divers groupements permanents de la cellule se divisent et portent leurs moitiés à droite et à gauche de l'axe; de ces groupements et de leur mode de division, nous ne connaissons bien que celui qui est représenté par l'élément nucléaire; c'est, d'après la façon dont il se comporte, qu'on peut essayer d'établir les lois primitives du cloisonnement.

» La cellule du Flagellé est nettement polarisée, elle possède une extrémité anté-

(1) *Le Botaniste*, 6e série, p. 263.

rieure et une extrémité postérieure; l'axe cellulaire est l'axe qui passe par le milieu de ces deux extrémités; si la cellule présente, en outre, une face ventrale et une face dorsale, il existe un plan cellulaire, passant par l'axe et parallèle aux deux faces.

» Avec cette organisation, les lois primitives du cloisonnement peuvent être ainsi formulées :

» 1° *L'axe nucléaire se place perpendiculairement à l'axe cellulaire ou au plan cellulaire s'il en existe un;*

» 2° *Le plan de division passe par l'axe ou le plan cellulaires; ceux-ci sont déterminés par la morphologie générale de la cellule et la position de ses éléments permanents.*

» Nous allons examiner maintenant comment et pourquoi ces lois se sont trouvées modifiées au cours de l'évolution; à cet égard, les exemples fournis par les genres *Euglenopsis* et *Trachelomonas* sont des plus probants.

» Chez l'*Euglenopsis vorax,* le corps offre une certaine résistance à l'extension en largeur; aussi le fuseau nucléaire est-il tantôt perpendiculaire à l'axe, tantôt plus ou moins oblique; parfois même il se montre complètement parallèle à l'axe [1]; malgré cette dernière disposition, la bipartition du corps reste longitudinale, grâce à une courbure du fuseau à la fin de la division. Il s'agit ici d'une exception remarquable à une loi de cloisonnement considérée comme générale, à savoir que la cloison est perpendiculaire à l'axe nucléaire.

» Nous entrevoyons chez l'*Euglenopsis vorax* la cause des différences d'orientation du fuseau : une explication complète va nous être fournie par le genre *Trachelomonas* qui possède une coque épaisse faisant obstacle à tout élargissement du corps.

» Le *Trachelomonas volvocina* a une forme sphérique : le fuseau nucléaire s'oriente transversalement comme chez les autres Flagellés et la bipartition est longitudinale. Dans le *Trachelomonas lagenella*, au contraire, le corps est allongé, cylindrique; le fuseau nucléaire, d'abord transversal, ne peut subir son extension complète; il effectue une rotation de 180° qui le rend parallèle à l'axe; la bipartition du corps est transversale [2].

» En résumé, nous sommes autorisé à conclure que les lois primitives du cloisonnement, que nous venons de faire connaître, se sont trouvées modifiées par l'apparition d'une membrane ou d'une enveloppe inexten-

---

[1] La division nucléaire que nous avons étudiée récemment dans cette espèce est une *paplomitose*.

[2] Consulter P.-A. Dangeard, *Recherches sur les Eugléniens* (*Le Botaniste*, 8e série, p. 224).

sible : les lois d'Hertwig et de Pflueger ne sont que l'expression de cette modification intervenue dans la structure cellulaire au cours du développement. »

GÉOLOGIE. — *Existence du Crétacé inférieur en Argolide (Grèce).* Note de M. L. Cayeux, présentée par M. Marcel Bertrand.

« Les études que j'ai faites en Argolide avec M. Ardaillon pour rechercher le gisement de fossiles « coralliens », décrit par Puillon de Boblaye en 1833, m'ont conduit à la découverte d'un Crétacé inférieur très développé aux environs de Nauplie. La coupe qui montre ce terrain avec des fossiles est celle qui a été levée en détail par Boblaye [1], pendant l'Expédition scientifique de Morée, et qui a été décrite en 1887 par M. Philippson [2].

» Elle montre une série renversée qui commence à Nauplie avec le Crétacé, et finit, non loin de la ville, avec le Jurassique supérieur reposant sur le Crétacé.

» Le terme inférieur de la coupe, — celui qui en forme la base, par suite du renversement des couches, — est un calcaire blanc ou gris, obscurément stratifié et très développé; c'est lui qui constitue la majeure partie du promontoire rocheux de Nauplie. Ce calcaire est identique, en tous points, au calcaire urgonien du bassin du Rhône. Il renferme, avec des *Nerinea* très abondantes et autres Gastropodes de petite taille, de nombreux fossiles rapportés par M. Douvillé au genre *Toucasia* ou à une forme urgonienne voisine.

» Les premières assises qui surmontent ce calcaire urgonien affleurent depuis le bord oriental du rocher de Nauplie jusqu'au versant ouest de la montagne de Palamède. On y observe, entre autres niveaux intéressants, à la base, des calcaires rouge brique et violacé, puis un complexe de calcaires schisteux rouges très riches en dépouilles de Globigérines, de schistes rouges et verts, de roches détritiques diverses avec un banc de conglomérat serpentineux, et, au sommet, des calcaires violacés, rouge lie-de-vin, sublithographiques, finement lités et riches en silex remplis de Radiolaires.

» La coupe se poursuit par une grande masse calcaire qui constitue presque à elle seule la montagne de Palamède. Elle débute par des calcaires gris, compacts, à stratification confuse, renfermant quelques débris de *Pinnigena*. Cet horizon est surmonté

---

(1) Puillon de Boblaye et Théodore Virlet, *Expédition scientifique de Morée. Géologie et Minéralogie*, Paris 1833.

(2) A. Philippson, *Der Peloponnes*, Berlin, 1892.

par des calcaires gris très épais et bien stratifiés, alternant avec des calcaires schisteux et marneux où j'ai recueilli une Bélemnite et de nombreuses radioles d'Oursins. La partie supérieure est formée par des calcaires bréchoïdes à Polypiers.

« Cette grande masse calcaire supporte des calcaires marneux alternant avec des marnes à nodules fossilifères qui m'ont fourni *Phylloceras infundibulum* d'Orb., un *Desmoceras* identifié par M. Haug, au *Desmoceras Neumayri* Haug, qu'il a trouvé dans l'Infracrétacé du Tyrol méridional ([1]), *Heteroceras* sp., etc. Cette faune est hauterivienne.

» Un dernier niveau de calcaire gris, sans fossiles, fait suite aux couches marneuses à Céphalopodes. Il supporte en discordance le conglomérat serpentineux renfermant les fossiles « coralliens » signalés par Boblaye aux environs de Nauplie.

» En résumé, l'Hauterivien à Céphalopodes et le Barrémien à faciès urgonien existent aux environs de Nauplie. Leur puissance totale est de 800^m à 1000^m. Il est impossible de fixer la limite des deux étages, et j'ignore s'il faut voir dans les calcaires inférieurs aux couches à Céphalopodes un représentant du Valanginien.

» Plusieurs niveaux renferment une faune microscopique qui jette un jour très vif sur les conditions de formation d'une partie des sédiments étudiés. Je citerai, à ce point de vue, des roches qui dérivent d'une véritable *boue à Radiolaires*, et des calcaires qui procèdent d'une *vase à Globigérines*, plus typique et plus pure que la plupart des boues à Globigérines de nos océans. Ces dépôts témoignent d'un régime pélagique des mieux définis.

» L'Infracrétacé de l'Argolide est pour le moment le seul connu de la Grèce continentale. Sa composition lithologique, sa forme hauterivienne à Céphalopodes et ses couches à Radiolaires lui assurent les affinités les plus étroites avec le Néocomien du Tyrol méridional ([2]), si bien étudié en 1887 par M. Haug. »

([1]) E. Haug, *Beitrag zur Kenntniss der Oberneocomen Ammonitenfauna der Puezalpe bei Corvara (Südtirol)* [*Beiträgez. Paläont. Oester.-Ungarns,* Bd. 7 (1889), p. 204-205, pl. X, fig. 2-4].

([2]) E. Haug, *Die geologischen Verhältnisse der Neocomenablagerungen der Puezalpe bei Corvara in Südtirol* (*Jahr. d. k.k. geol. Reich.* Bd. 37, 1887, p. 245-280).

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur la présence d'une kinase dans quelques Champignons Basidiomycètes.* Note de MM. C. **Delezenne** et H. **Mouton**, présentée par M. Roux.

« Les recherches relatives aux ferments protéolytiques des Champignons Basidiomycètes ont permis de mettre en évidence, dans un certain nombre d'espèces, l'existence de diastases capables de liquéfier la gélatine (1) ou de peptoniser la caséine en solution naturelle (2); mais aucun expérimentateur n'a réussi à obtenir, en s'adressant à ces végétaux, des sucs ou des extraits possédant la propriété de digérer la fibrine ou l'ovalbumine coagulée.

» Les expériences que nous avons faites à ce sujet confirment les données précédentes. Les liquides ou les extraits, obtenus par différents procédés, d'un certain nombre de Basidiomycètes, se sont toujours montrés rigoureusement inactifs sur la fibrine (3) et l'albumine d'œuf coagulée par la chaleur.

» En revanche, nous avons constaté que plusieurs de ces extraits ajoutés à des sucs pancréatiques totalement inactifs vis-à-vis de l'albumine, sont capables de leur conférer un pouvoir digestif des plus évidents. Nous nous sommes assurés que cette action est due à un ferment soluble analogue à l'entérokinase, mais qu'il est plus intéressant peut-être de rapprocher des kinases découvertes par l'un de nous dans les sécrétions de divers microorganismes du groupe des bactériacées (4) et dans le venin des serpents (5).

» Ce sont les résultats de ces dernières recherches qui nous ont conduits à faire porter tout d'abord notre étude sur quelques-unes des Agaricinées qui sont habituellement classées parmi les plus toxiques ou les plus véné-

(1) Voir à ce sujet : Zopf, *Die Pilze*. — Bourquelot, art. « *Champignons* » du *Dictionnaire de Physiologie*. — Green, *The soluble ferments and fermentation*.

(2) Bourquelot et Herissey, *Comptes rendus*, t. CXXVII, 31 octobre 1898.

(3) Pour éviter toute cause d'erreur due à l'autodigestion de la fibrine, celle-ci était toujours chauffée préalablement pendant 2 heures à 58°.

(4) C. Delezenne, *Les kinases microbiennes. Leur action sur le pouvoir digestif du suc pancréatique vis-à-vis de l'albumine* (*Comptes rendus*, t. CXXXV, 28 juillet 1902).

(5) C. Delezenne, *Sur l'existence d'une kinase dans le venin des serpents* (*Comptes rendus*, t. CXXXV, 11 août 1902).

neuses, l'*Amanita muscaria* (fausse oronge) et l'*Amanita citrina*. En fait, nous avons trouvé une kinase fort active dans ces deux espèces et surtout dans la première.

» Pour mettre cette diastase en évidence, nous nous sommes adressés tout d'abord au suc extrait à la presse de Champignons fraîchement récoltés; mais la plupart des conditions de son activité ont été étudiées à l'aide de fructifications cueillies à l'automne, séchées aussi rapidement que possible à 40°, et conservées dans des flacons secs et bien bouchés. Les Champignons secs sont réduits en poudre, pour l'usage, au fur et à mesure des besoins, et la poudre mise à macérer deux à trois heures à l'étuve à 40° dans dix à vingt fois son poids d'eau salée à 8 pour 1000, en présence du toluol. C'est avec le liquide obtenu, soit après simple filtration sur papier, soit après filtration sur bougie Berkefeld, que nous avons fait la plupart de nos essais. Dans les cas où nous opérions avec des liquides non filtrés sur bougie, les digestions étaient faites sous le toluol.

» Avec l'*Amanita muscaria*, nous avons constaté qu'il suffit généralement d'ajouter à 3^{cm^3} de suc pancréatique de chien (sucs de fistule permanente, obtenus par cathétérisme; sucs de sécrétine recueillis aseptiquement) 1^{cm^3} à 2^{cm^3} d'extrait pour obtenir, à l'étuve à 40°, la digestion d'un cube d'albumine de 1^g environ en l'espace de 12 à 36 heures. Si, dans quelques cas exceptionnels, spécialement lorsqu'on opère avec des liquides filtrés sur bougie et ayant perdu de ce fait une partie de leur diastase, la digestion demande un temps un peu plus long à s'effectuer, le résultat de l'expérience n'en est pas moins toujours saisissant, puisque les cubes d'albumine introduits dans les tubes témoins renfermant isolément le suc pancréatique et l'extrait de Champignons restent absolument intacts.

» Le liquide de macération perd complètement ses propriétés kinasiques lorsqu'il est porté à la température de 100° pendant 10 minutes. Un chauffage d'une demi-heure à 70° donne un résultat identique; il suffit même d'atteindre la température de 60°-65° pour observer déjà une diminution sensible de l'activité de la kinase.

» Précipité par l'alcool, le liquide donne un dépôt abondant qui, séparé rapidement, se redissout en grande partie dans l'eau. Le nouveau liquide obtenu présente, quoique affaiblies, les mêmes propriétés que la macération primitive. Le contact prolongé avec l'alcool et la dessiccation détruisent l'activité du produit. Les macérations d'*Amanita citrina* présentent à un degré un peu plus faible les mêmes propriétés que celles d'*A. muscaria*, et nous avons pu répéter avec elles toute la série d'expériences que nous venons de rapporter.

» Nous avons voulu comparer le liquide de macération de nos Amanites à ceux de plusieurs autres espèces de Basidiomycètes. Dans quelques-uns des champignons étudiés, nous avons retrouvé la propriété kinasique, mais à un degré beaucoup moindre que chez *A. muscaria et A. citrina*. *Hypholoma fasciculare* s'est encore montré assez actif, mais nous n'avons obtenu qu'une action extrêmement faible avec le champignon de couche ordinaire (*Psaliota campestris*) et le cèpe (*Boletus edulis*). Un autre cham-

pignon comestible, acheté sur le marché et qui nous a paru être *Hydnum repandum*, s'est montré complètement inactif.

» Il est intéressant de constater que, parmi les espèces étudiées, celles qui sont considérées comme les plus toxiques sont aussi celles qui se sont montrées de beaucoup les plus actives. Existe-t-il toutefois un rapport entre la toxicité des champignons et leur pouvoir kinasique? Nos expériences sont évidemment insuffisantes pour nous permettre de nous prononcer sur cette question.

» Il est regrettable que la saison avancée où nous avons commencé cette étude ne nous ait pas permis de nous procurer d'autres espèces voisines de celles qui nous ont donné les résultats les plus intéressants et dont les unes sont comestibles comme *A. Cæsaria* (oronge vraie), qui ne se trouve pas dans la région parisienne, et dont d'autres sont des plus toxiques (¹) comme *A. phalloides*, toujours assez rare. Nous nous efforcerons de combler ces lacunes quand la saison nous permettra de nous procurer des matériaux. »

MICROBIOLOGIE. — *Influence de la configuration stéréochimique des glucosides sur l'activité des diastases hydrolytiques* (²). Note de M. **Henri Pottevin**, présentée par M. Duclaux.

« Les diastases hydrolytiques des glucosides, et en particulier les mieux étudiées, celles qui exercent leur action sur les composés qui dérivent de l'union des hexoses avec les alcools ou les phénols, sont douées d'une activité élective; parmi les glucosides naturels ou synthétiques chacune fait un choix, dédoublant les uns, respectant les autres. Fischer a émis l'hypo-

---

(¹) Nous rappelons que Kobert (*Lehrbuch der Intoxikationen*, Stuttgart, 1893) a signalé dans *A. phalloides* et aussi dans divers autres Amanites dont *A. citrina*, la présence d'une toxalbumine (phalline), à laquelle il attribue les accidents souvent mortels dus à l'ingestion de ces champignons. A propos d'*A. muscaria*, il fait remarquer que l'intoxication provoquée par ce champignon se présente avec de tels symptômes qu'elle ne peut être entièrement expliquée par l'action de la muscarine. Les expériences poursuivies par l'un de nous sur cette question ont mis en évidence dans cette espèce la présence d'un produit toxique indépendant de la muscarine et présentant un certain nombre des caractères des toxalbumines.

(²) *Voir* pour les détails des expériences le Mémoire inséré dans les *Annales de l'Institut Pasteur*, janvier 1903.

thèse que cette spécificité tenait à la constitution stéréochimique des substances actives, constitution qui serait en rapport avec celle des corps qu'elles sont capables d'attaquer.

» La stéréochimie d'un glucoside est définie : 1° par la nature du sucre dont il dérive ; 2° par la position α ou β de la molécule alcool ou phénol. Les conséquences logiques de l'hypothèse de Fischer devraient donc conduire à la loi suivante : *Chaque diastase limite son action aux dérivés d'un même sucre, et parmi ceux-ci aux homologues d'une même série α ou β.*

» Comme on ne sait ni séparer les uns des autres les divers ferments solubles, ni définir complètement un glucoside par des méthodes purement chimiques, les vérifications sont difficiles et ne peuvent être étendues au delà des diastases les plus communes : invertine, maltase, émulsine, lactase. Les premières recherches avaient abouti à des données un peu confuses, mais celles-ci se sont précisées par la suite, et, telles qu'elles résultent des derniers Mémoires de Fischer, Fischer et Lindner, etc., sont d'accord avec la loi énoncée plus haut, à deux exceptions près. Fischer admet en effet, d'une part, que la maltase hydrolyse, outre les *d*-glucosides de la série α, le méthyl-*d*-fructoside ; d'autre part, que l'émulsine hydrolyse, outre les *d*-glucosides de la série β, le méthyl-*d*-galactoside β et le sucre de lait, lequel est un galactoside aussi, puisque, sous l'action du brome à froid, il se transforme en acide lactobionique que les acides minéraux étendus dédoublent en galactose et acide gluconique.

» Je me suis proposé de reprendre ces deux points pour rechercher si les anomalies signalées sont apparentes ou réelles.

» Le *Schizo-Saccharomyces Octosporus* de Beijerinck, le *Mucor alternans* et le *Mucor mucedo*, qui font fermenter le maltose et le méthyl-*d*-glucoside α sans attaquer le saccharose, sont aussi sans action sur le méthyl-*d*-fructoside. Ces organismes, broyés à la molette avec du verre, cèdent ensuite à l'eau une solution de ferments qui dédouble le maltose, le méthyl-*d*-glucoside α, le glycérine-glucoside, mais laisse inaltérés le saccharose et le méthyl-*d*-fructoside. Il est donc certain que l'hydrolyse du maltose et des *d*-glucosides α d'une part, du méthyl-*d*-fructoside d'autre part, sont l'œuvre de deux ferments distincts.

» L'*Aspergillus niger* cultivé sur liquide Raulin normal (avec le saccharose pour aliment hydrocarboné) donne par simple macération dans l'eau chloroformée une solution de ferments qui dédouble l'amygdaline et les *d*-glucosides de la série β, mais laisse inaltérés les deux méthyl-*d*-galactosides et le sucre de lait. On ne peut donc attribuer à une seule et même diastase le dédoublement des galactosides et celui des *d*-glucosides β, l'attaque des premiers par l'émulsine doit être attribuée à la présence d'une lactase dans l'extrait d'amandes.

» Lorsque, sous une culture florissante d'*Aspergillus niger,* on introduit une solu-

tion de lactose ou de l'un des deux méthyl-*d*-galactosides, la plante brûle ces corps et son mycélium broyé peut ensuite céder à l'eau des ferments capables de dédoubler, selon le cas, le lactose et le méthyl-*d*-galactoside β (si c'est l'un de ces deux galactosides qui a été offert à la mucédinée) ou le méthyl-*d*-galactoside α, et qu'il conviendrait par conséquent d'appeler *d-galactase* β et *d-galactase* α.

» Les levures, ferments du lactose, connues sous les noms de *Levures de Duclaux, de Kayser, d'Adametz,* font fermenter le lactose et le méthyl-*d*-galactoside β; broyées, elles cèdent à l'eau une diastase qui dédouble ces deux galactosides.

» De ce qui précède, il résulte que, dans tous les cas où elle a pu être soumise au contrôle de l'expérience, la loi de Fischer, telle que nous l'avons énoncée, apparaît dégagée de toute contradiction. »

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *L'aldéhyde acétique dans le vieillissement et les altérations du vin.* Note de M. A. **Trillat**, présentée par M. Duclaux.

« J'ai reconnu que l'alcool éthylique pur s'oxyde avec la plus grande facilité dans une foule de cas, pour fournir quelques millièmes d'aldéhyde acétique. C'est ainsi que l'aération de l'alcool, sa distillation pratiquée dans des récipients en cuivre, le contact avec des corps poreux comme le bois, sont des facteurs de cette oxydation. Bien plus, les mycodermes eux-mêmes semblent jouir des propriétés catalytiques des corps poreux et agissent comme agents d'oxydation. En faisant passer un courant d'air chargé d'alcool sur des matériaux inactifs imbibés des *mycoderma vini* et *aceti* et disposés dans un tube de 3^m de longueur, on constate, après quelque temps, l'apparition d'aldéhyde acétique dans le produit recueilli. Il n'y a donc rien d'etonnant à ce que la présence de cette aldéhyde ait été constatée de suite après les manipulations de la vinification.

» En suivant expérimentalement les transformations de cette aldéhyde, on peut établir la relation qui existe entre sa présence et les modifications dues au vieillissement. La formation des acétals étant, comme je l'ai démontré, concomitante de celle des aldéhydes, j'ai cherché à en déterminer la présence dans le vin, et j'ai pu les caractériser d'une façon certaine. La présence d'acétals a été en outre constatée dans cinq échantillons de vieux cognacs, et trois échantillons de *fins bois* à 46°. Or on connaît la grande puissance aromatique des acétals, propriété que j'ai déjà fait ressortir dans une étude sur ces corps ([1]). Il est donc rationnel d'admettre que le parfum du

([1]) *Bulletin de la Société chimique de Paris,* 1894, p. 752 et 817. Le parfum de certains acétals est reconnaissable à une dose de $\frac{1}{10000}$.

vin soit constitué, pour une partie, par ces acétals ou leurs dérivés. L'existence des acétals doit donc désormais être admise comme partie constituante du bouquet des vins vieux.

» La formation des acétals s'effectue, comme dans le cas de la spirale de platine ou des corps poreux, en deux phases :

Première phase : Aldéhydification. $C^2H^5OH + O = C^2H^4O + H^2O$
Seconde phase : Acétalisation...... $2C^2H^5OH + C^2H^4O = C^2H^4(C^2H^5O)^2 + H^2O$

» Dans la première phase, l'aldéhydification s'opère sous diverses influences, notamment pendant la manipulation du vin. La deuxième a lieu sans intervention de l'air; elle se produit par exemple dans les bouteilles ou les tonneaux, et se trouve favorisée par la présence de certains agents de contact qui activent la réaction. J'ai donné un procédé de préparation d'acétals méthyléniques basés sur la présence d'une trace de perchlorure de fer (¹); d'autres substances, comme le tanin, peuvent jouer le même rôle. Enfin, une oxydation plus avancée transforme les aldéhydes en acides correspondants : c'est la phase de l'éthérification.

» De plus, sous l'influence de certaines maladies, la teneur en aldéhyde acétique d'un vin augmente notablement. Je citerai comme exemples deux vins du Midi (Aramon) marquant 8°,50 et 9°, dont les teneurs en aldéhydes étaient respectivement $1^{mg},2$ et $1^{mg},7$ et qui, sous l'influence de *mycoderma vini*, dans un espace de cinq semaines, ont donné $2^{mg},5$ et $3^{mg},2$ d'aldéhyde. J'ajouterai que M. Rocques a trouvé de son côté (²) que la proportion d'aldéhyde dans un vin altéré avait presque triplé : cette augmentation en aldéhyde n'a rien d'anormal après le résultat des expériences que j'ai citées ci-dessus.

» Il est intéressant de remarquer qu'il ne s'est pas formé ici d'acétals; les aldéhydes libres doivent donc prendre une autre destination. Elles se portent sur la matière colorante du vin qu'elles précipitent; ou bien elles se polymérisent et se résinifient sous l'influence des sels minéraux. La précipitation ou la décoloration plus ou moins partielle ont eu lieu dans tous les cas étudiés précédemment. J'ai mis en évidence la propriété que possède l'aldéhyde méthylique de former une laque avec la matière colorante du vin (³); l'aldéhyde acétique agit de même, quoique plus lentement. Dans les échantillons de vin altéré que j'ai examinés, la précipitation de la matière correspondait à un excès d'aldéhyde libre; des faits analogues ont été observés par M. Martinand et plus récemment par M. Pottevin qui a fixé l'attention sur le rôle qu'ils peuvent jouer dans la production des diverses *casses*. De même, j'ai pu déterminer la présence d'une petite quantité d'aldéhydes libres dans un vieux vin tourné. Ce fait s'explique par la décomposition des acétals qui peuvent régénérer leurs matières premières à l'abri de l'air sous certaines influences, comme je l'ai démontré.

(¹) *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 1894, p. 752 et 817. Le parfum de certains acétals est reconnaissable à une dose de $\frac{1}{10000}$.

(²) *Annales de Chimie analytique*, 1902.

(³) *Comptes rendus*, 1893; *Bulletin de l'Association des chimistes en sucrerie*, 1895.

» Dans le cas de maladie de l'*amer* ce mécanisme semble un peu différent.

» Si l'on met en contact une solution très étendue d'aldéhyde acétique avec des sels alcalins ou alcalino-terreux, à très petite dose, on voit la solution jaunir peu à peu et acquérir un goût extrêmement amer. Certaines cendres de vin provoquent cette résinification particulière des aldéhydes. La rapidité avec laquelle a lieu cette action est proportionnelle à la quantité de potasse ou plutôt à l'alcalinité de la cendre soluble, ce que j'ai pu vérifier dans deux cas en opérant sur des cendres très alcalines provenant de vins de Bourgogne. Les solutions aldéhydiques, ($\frac{1}{20000}$), avaient pris une teinte jaune, elles avaient un goût d'amertume très prononcé. J'ai reconnu que les acétals en solution étendue étaient dissociés de la même manière quoique beaucoup plus lentement.

» L'addition d'aldéhyde acétique dans un vin pauvre en alcool et en tanin dépourvu d'acides, mais relativement riche en sels alcalins, précipite la matière colorante, et donne à la longue un produit amer analogue à celui de l'exemple précédent. Dans les échantillons que j'ai examinés, je n'ai pas constaté la présence de l'aldéhyde, mais sa disparition. On peut donc supposer que l'amertume du vin est due à une résinification spéciale des aldéhydes et des acétals du vin, qui se produit quand sa composition a déjà subi une profonde modification.

» L'aldéhyde acétique semble donc jouer un rôle important dans les diverses modifications du vin, qu'il s'agisse de son vieillissement ou de son altération. Le vieillissement correspond à une oxydation normale des alcools du vin, c'est-à-dire à la formation d'aldéhydes, à leur acétalisation et à leur éthérification. Sous l'influence de certaines maladies, la proportion d'aldéhydes augmente : selon les circonstances, elles forment une combinaison insoluble avec la matière colorante du vin, ou sont résinifiées par les sels minéraux du vin. »

BACTÉRIOLOGIE. — *Puissance bactéricide comparative de l'arc électrique au fer et de l'arc ordinaire*. Note de MM. **Alfred Chatin** et **S. Nicolau**, présentée par M. Joannes Chatin.

« Depuis les travaux de Bang, on a utilisé l'arc électrique au fer pour les applications photothérapiques. Cet arc est extrêmement riche en radiations actiniques ; nous avons cherché à déterminer son intensité bactéricide sur une série de cultures microbiennes, sporulées ou non ; comparativement, nous avons fait agir sur les mêmes espèces les radiations fournies par un arc électrique ordinaire de même intensité et en restant dans des conditions d'expérience identiques.

» Nous avons employé, pour nos essais, l'appareil photothérapique de Broca-Chatin à charbons métalliques sans réfrigérant, qui fonctionne à

l'hôpital Saint-Louis; nous nous sommes placés à la distance exacte et avons utilisé l'intensité photochimique à laquelle sont soumis les malades atteints de lupus ou d'autres maladies cutanées.

» *Technique générale.* — A la surface de l'agar-agar étendu dans des boîtes de Petri, nous avons ensemencé en couche mince, avec le bout d'une baguette de verre stérilisée, des cultures fraîches (datant de 48 heures) de différents microbes. Les ensemencements ont été faits en stries parallèles qui s'entrecroisaient dans deux sens différents, de manière à décrire à la surface du milieu de culture un quadrillage régulier.

» Les plaques ainsi ensemencées ont été exposées directement (sans couvercle) à $0^{m},12$ de distance du foyer lumineux d'une lampe à arc, alimentée par un courant de 18 ampères sous 110 volts.

» Les faisceaux lumineux traversaient un diaphragme métallique dont l'orifice avait $0^{m},03$ de diamètre; de cette façon leur action ne s'exerçait que sur une partie circulaire au centre de la plaque de Petri; le reste de la surface ensemencé, soustrait à l'action des radiations, servait de témoin.

» Charbons a alliage de fer. *Staphylocoque doré.* — Après une exposition de 12 secondes, les plaques restent absolument stériles, sur toute la zone qui a subi l'action de la lumière. En dehors de cette zone, c'est-à-dire à la périphérie de la plaque, le développement de la culture est tout à fait normal.

» *B. pyocyanique.* — Se comporte de la même manière.

» *B. de la diphtérie.* — Les plaques restent stériles après une exposition de 15 secondes; après 12 secondes il se développe quelques rares colonies, isolées, bien que l'ensemencement ait été fait en stries, sans solution de continuité.

« *B. coli communis.* — Les plaques ne sont complètement stérilisées dans la zone actionnée qu'après une exposition de 25 secondes.

» *B. anthracis.* — Provenant d'une culture très sporulée; ensemencée dans les mêmes conditions que les microbes précédents, la culture ne reste stérile qu'après une exposition de 1 minute.

» *B. de la tuberculose.* — Les bacilles tuberculeux provenant d'une culture en bouillon glycériné ont été stérilisés après une exposition de 25 secondes.

» Charbons ordinaires. — Nous avons suivi la même technique générale que dans le cas précédent.

» *Staphylocoque doré.* — Les plaques ne sont stérilisées complètement qu'après une exposition de 4 minutes.

» *B. pyocyanique.* — Après 3 minutes.

» *B. de la diphtérie.* — Après 4 minutes.

» *B. coli communis.* — Après 5 minutes.

» *B. de la tuberculose.* — Après 3 minutes et 30 secondes.

» *B. anthracis.* — En culture sporulée, après 4 minutes et 30 secondes.

» Il est à remarquer que les résultats mentionnés ne se rapportent qu'à l'action des rayons en surface et sur des ensemencements faits en couche mince. L'action en profondeur pour les temps mentionnés est nulle; toutes les radiations actiniques bactéricides de courte longueur d'onde sont arrêtées par l'agar-agar, car si, au milieu de la

plaque, en même temps que l'ensemencement en surface, on fait un ensemencement par piqûre dans la profondeur du milieu, les microbes se développent parfaitement dans la profondeur tandis que la surface reste stérile.

» Dans le même ordre d'idées, nous avons essayé de voir l'action des rayons sur une couche microbienne ayant une certaine épaisseur.

» Des cultures sur plaques du *bacillus coli* datant de 2 jours et ayant une épaisseur de 2^{mm} en moyenne n'ont pas été stérilisées après une exposition de 10 minutes; après 15 minutes, le réensemencement donne seulement quelques colonies discrètes : il y a donc action bactéricide, mais elle reste très limitée.

» Le verre comme l'agar empêche l'action bactéricide en arrêtant les radiations de courte longueur d'onde; une culture sur plaque, de *coli communis,* exposée pendant 15 minutes aux rayons à travers le verre du couvercle, n'a nullement été influencée dans sa vitalité. Réensemencés dans des tubes d'agar, les microbes ont poussé normalement.

» En examinant sous l'objectif du microscope les modifications que la lumière imprime aux microbes mobiles (nous avons choisi le *coli* pour nos expériences), on voit que, après quelques secondes, leurs mouvements se ralentissent; ils s'agglutinent en petits groupes, puis, après 15 secondes, les mouvements s'arrêtent complètement. Il n'y a pas encore bactériolyse, car leur affinité pour les couleurs d'aniline n'est pas perdue.

» Drossbach, étudiant l'arc électrique, lui dénie tout pouvoir bactéricide; il prétend que, lorsqu'on observe une action empêchante, elle est due uniquement à une action calorifique. Or, dans les résultats que nous avons obtenus, on ne peut les attribuer à la chaleur d'aucune façon :

» Tout d'abord parce que l'action bactéricide des charbons au fer, qui ne dégagent presque pas de chaleur, s'est montrée beaucoup plus intense qu'avec les charbons ordinaires qui produisent un nombre considérable de radiations calorifiques.

» La distance à laquelle nous avons exposé nos cultures, qui est la même que celle à laquelle sont placés les malades soumis au traitement photothérapique, et la courte durée de l'exposition excluent également l'action de la chaleur.

» Enfin, la preuve décisive est tirée de la manière dont se sont comportés les microbes sporulés, dont les spores résistent à des températures très élevées; or ils se sont comportés (avec de très légères différences) comme les microbes non sporulés. Par conséquent l'action bactéricide doit être rapportée uniquement aux rayons chimiques.

Tableau comparatif de la puissance bactéricide des deux arcs :

	Charbons au fer.	Charbons ordinaires.
Staphylocoque doré, stérilisé en	12^s	4^m
Pyocyanique »	12^s	3^m
Coli communis »	25^s	5^m
Diphtérie »	15^s	4^m
Tuberculose »	25^s	$3^m 30^s$
Anthracis »	1^m	$4^m 30^s$

» En examinant ce Tableau comparatif, nous pouvons donc conclure que l'arc au fer a une puissance bactéricide 20 fois supérieure à celle de l'arc ordinaire pour le staphylocoque doré, 15 fois pour le pyocyanique, 12 fois pour le coli bacille, 16 fois pour le bacille de Lœfler, 8,4 fois pour le bacille de Koch et 4,5 fois pour le bacille sporulé du charbon. »

TOXICOLOGIE. — *Recherches sur la toxicité du Ksopo ou Tanghin de Menabe (poison des Sakalaves)*. Note de M. **Lucien Camus**, présentée par M. Guignard.

« Dans une Communication récente [1] M. E. Perrot a décrit les caractères morphologiques et histologiques d'une plante vue antérieurement une seule fois par Baillon, et classée dans les Asclépiadées sous le nom de *Menabea venenata*. Les Sakalaves appellent cette plante *Ksopo*, et sa racine, d'après les renseignements fournis par le Dr Lasnet, serait extrêmement toxique. Grâce aux envois de M. Prudhomme, directeur de l'Agriculture à Madagascar, M. Perrot a pu préparer une certaine quantité d'extrait alcoolique de racines; c'est cet extrait qui m'a servi dans les recherches suivantes.

» Sec et pulvérisé, l'extrait est une poudre jaunâtre, très amère, un peu odorante, hygrométrique et suffisamment soluble dans l'eau salée physiologique et dans l'eau distillée pour être employée en solution à 0,5 et à 1 pour 100. C'est de ces solutions fraîchement préparées que j'ai fait usage.

» *Toxicité du Ksopo chez le lapin.* — La dose minima mortelle en injection intra-vasculaire est voisine de 0g,008 par kilogramme. Sur 18 lapins injectés 2 ont reçu 0g,005 par kilogramme, 2 autres 0g,006; 6 autres 0g,007; 4 autres 0g,008, et enfin les 4 derniers 0g,010. Tous ceux qui ont reçu 0g,008 et 0g,010 sont morts en 45 minutes en moyenne; 2 seulement sont morts avec 0g,007, l'un en 1 heure 20 minutes, l'autre en 10 jours; un est mort en 46 heures avec 0g,006, tous les autres ont survécu. En injection sous-cutanée la toxicité est un peu moindre; en effet, sur 4 animaux ayant reçu 0g,008, deux ont survécu et deux sont morts après 1 heure 45 minutes.

» Les symptômes présentés par les animaux sont les suivants : peu après l'injection, et plus rapidement si le poison a été injecté dans les veines que s'il a été injecté sous la peau, l'animal fait quelques mouvements de mastication, accompagnés quelquefois

[1] *Comptes rendus*, t. CXXXIV, 3 février 1902, p. 303-306.

de déglutitions bruyantes, puis il incline la tête en avant et pose le nez sur le sol; enfin il s'allonge peu à peu et couche sa tête sur le côté; il semble dormir; à l'occasion d'un bruit soudain il peut redresser la tête et se relever, mais bientôt il revient à sa position en se laissant glisser sur le sol. Si on l'excite plus fortement en le pinçant, il se déplace, mais ses mouvements deviennent progressivement moins réguliers; un frisson parcourt les muscles : quand ils se contractent un certain degré d'impotence se manifeste et à peine est-il au repos que ses membres s'écartent latéralement, surtout les pattes antérieures. L'impotence devient bientôt complète, l'animal ne peut plus marcher, ni même se tenir sur les pattes, mais il a conservé sa sensibilité, il réagit à chaque excitation en essayant de redresser la tête, et sa pupille, qui est rétrécie quand il sommeille, se dilate passagèrement; on voit ainsi la sensibilité persister jusqu'au moment de la mort. La respiration est peu modifiée sauf dans les derniers instants. Le cœur se ralentit, devient extrêmement lent et présente certaines irrégularités au moment de la mort. Quelques légers mouvements convulsifs se produisent quand l'animal va mourir, la respiration s'arrête, la pupille se dilate pendant que le cœur continue à battre; enfin le cœur cesse de battre et, quelques instants après la mort, la pupille se rétrécit. Quand la dose injectée est une dose voisine de la dose mortelle, la phase de paralysie se prolonge quelquefois pendant plusieurs jours, l'animal paralysé s'alimente en restant allongé, puis peu à peu il recouvre l'usage de ses membres et finit par se rétablir complètement; si la dose injectée est une dose mortelle limite, l'animal peut succomber après plusieurs jours sans que la paralysie ait disparu; cependant, en général, quand, à la suite d'une injection intra-veineuse, l'animal n'a pas succombé pendant la première heure, et si les symptômes ne s'aggravent pas immédiatement, il a beaucoup de chances de se rétablir.

» *Toxicité du Ksopo chez le chien.* — Le chien est plus sensible que le lapin à ce poison, il succombe à la suite d'une injection de $0^{g},005$ par kilog et parfois à des doses moindres, $0^{g},004$ et même $0^{g},003$ par kilog.

» Le symptôme dominant au début de l'intoxication est le vomissement; il apparaît très rapidement et a une grande persistance. Ce sont d'abord des vomissements alimentaires, si l'animal a mangé depuis peu; il rejette ensuite un liquide spumeux blanc de plus en plus visqueux et teinté en jaune par la bile; progressivement ces vomissements deviennent plus pénibles et ne se produisent plus qu'à la suite de violents efforts; on en observe en moyenne une quinzaine au cours de l'intoxication. La salivation est quelquefois abondante et la salive s'écoule hors de la gueule.

» L'animal, épuisé par ces vomissements, se couche et reste allongé, sa respiration est peu modifiée, sauf au moment des vomissements; son cœur change de rythme, il s'accélère quelquefois passagèrement, mais il se ralentit très habituellement et devient irrégulier, les pulsations se font par groupes de 2, 3 ou 4 et sont suivies de longues poses; dans les derniers instants qui précèdent la mort, il n'est pas rare de voir le rythme cardiaque suivre celui de la respiration, 2 ou 3 pulsations accompagnant chaque respiration. Quand, après les crises de vomissement, l'animal n'est pas dérangé, il devient somnolent et sa pupille se rétrécit; dans cette phase de l'intoxication les mouvements provoqués sont mal coordonnés, ils s'accompagnent de tremblements, enfin la paralysie apparaît. Toujours l'intelligence et la sensibilité sont conservées jusqu'au moment de la mort. L'approche de la mort est souvent annoncée par la modi-

fication du rythme respiratoire, par la faiblesse de la pulsation fémorale qui devient imperceptible et enfin par une petite attaque convulsive qui accompagne l'arrêt du cœur. Peu après se produisent 2 ou 3 respirations agoniques. A l'autopsie, on est frappé surtout par la congestion intense du poumon, du foie et du pancréas, le cœur est mou et dilaté, il peut secondairement se rétracter.

» L'extrait alcoolique de Ksopo est donc un poison violent, notablement plus toxique chez le chien que chez le lapin. Chez ces animaux, comme chez la grenouille dont j'ai étudié l'intoxication, l'action toxique se manifeste sur différents appareils, mais elle agit d'une façon prédominante sur le système nerveux et sur le cœur.

Est-ce à une seule substance que sont dues ces différentes actions? C'est ce que j'étudierai lorsque les recherches chimiques entreprises par M. Béhal seront terminées. »

PHYSIOLOGIE ANIMALE. — *L'origine des perles chez le* Mytilus gallo-provincialis. Note de M. **Raphaël Dubois.**

« En 1894, M. le baron d'Hamonville signalait le premier [1] la présence de moules perlières à Billiers (Morbihan), mais sans pouvoir déterminer la cause de ce phénomène. Au mois d'août 1901, je me rendis dans cette localité et je constatai que la formation des perles était due à la présence d'un distome parasite de *Mytilus edulis*. Les résultats de mes observations furent consignés dans les *Comptes rendus* du 14 octobre 1901, après avoir été l'objet d'une Communication au Congrès de l'Association pour l'avancement des Sciences, à Ajaccio. A ce propos, M. E. Seurat, dans une Note présentée à l'Académie le 4 novembre 1901, a écrit que j'avais *réédité* des observations faites en 1871 par Gardner. Je ne connaissais pas les observations de cet auteur, sans quoi je n'aurais pas manqué de signaler le travail de Gardner. En somme, ce que ce dernier avait vu en Angleterre en 1871, je l'ai retrouvé en Bretagne en 1901. Quelques jours après mon départ de Billiers, M. Syster Jameson, de Londres, est venu dans la même localité et a confirmé le fait observé par Gardner et par moi. Ce n'est pas une *réédition*, mais une confirmation nouvelle, qui établit définitivement que les perles de *Mytilus edulis* sont bien produites par un distome parasite.

» En est-il de même dans les autres espèces de Mytilus et particuliè-

---

[1] *Bull. de la Soc. zool. de France*, 1894, p. 140.

rement pour la moule comestible de la Méditerranée, *Mytilus gallo-provincialis*? Il s'agit non seulement d'une autre espèce, mais encore d'un animal dont l'habitat et les conditions de milieu sont très différents. Les échantillons de moules perlières que j'ai rencontrés sur le littoral provençal permettent de répondre affirmativement. Dans les bouches du Rhône particulièrement, j'ai trouvé de nombreux échantillons de *Mytilus gallo-provincialis* renfermant de petites perles manifestement produites par un distôme, qui n'est pas identique à celui de *Mytilus edulis*, mais s'en rapproche beaucoup. Je me propose d'en donner autre part la description.

» D'après cette observation nouvelle, on serait tenté de généraliser la théorie parasitaire de Filippi. Pourtant j'ai trouvé dans des *Anodonta Cygnœa* du lac de Racomeigi, qui m'avaient été envoyées par ordre de S. M. le roi d'Italie, de toutes petites perles naissantes sans aucune trace d'un parasite quelconque. Il y a donc lieu de faire, avec certains auteurs, quelques réserves sur la généralité de la théorie parasitaire. »

M. le Capitaine du Génie **J. Vernier** adresse à l'Académie une « Note au sujet des circonstances de la destruction de la ville de Saint-Pierre, le 8 mai 1902 ».

(Renvoi à la Commission des Antilles.)

M. **Saignes** adresse une Note relative à un procédé de préparation de la solution d'hypobromite de soude.

A 4 heures un quart, l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 5 heures.

G. D.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus dans la séance du 5 janvier 1903.

Analyse infinitésimale à l'usage des ingénieurs, par Eugène Rouché, Membre de l'Institut, et Lucien Lévy; Tome II. *Calcul intégral :* Intégrales indéfinies et définies; séries de Fourier; fonctions elliptiques; équations différentielles ordinaires et aux

dérivées partielles; calcul des variations. Paris, Gauthier-Villars, 1902; 1 vol. in-8°. (Présenté par M. Rouché. Hommage des auteurs.)

Bégaiement et autres maladies fonctionnelles de la parole, par le Dr Chervin; 3e édition. Paris, s. d.; 1 vol. in-8°. (Présenté par M. Brouardel. Hommage de l'auteur.)

Traité de Sylviculture : Principales essences forestières, précédées de notions de statistique forestière, par P. Mouillefert; avec 92 planches contenant 630 figures. Paris, Félix Alcan, 1903; 1 vol. in-12. (Hommage de l'auteur.)

L'arco elastico senza cerniere, Memoria del socio Camillo Guidi, con 6 tavole. Turin, Carolo Clausen, 1903; 1 vol. in-4°. (Présenté par M. Maurice Levy. Hommage de l'auteur.)

International catalogue of scientific litterature; first annual issue, 1902 : B. *Mechanics;* C. *Physics,* part I; F. *Meteorology.* Londres, Harrisson et fils, 1902; 3 vol. in-8°. (Ouvrage souscrit par l'Académie des Sciences.)

La legge del sistema planetario, l'armonia del moto dei suoi corpi, Giuseppe Borredon. Naples, 1902; 1 fasc. in-8°.

Die endgültige Lösung des Flugproblems, durch Emil Nemethy; mit 3 in den Text gedruckten Abbildungen und einer Figurentafel. Leipzig, J.-J. Weber.

(*A suivre.*)

ERRATA.

(Séance du 5 janvier 1903.)

Note de M. le Colonel *Laussedat,* De l'emploi du stéréoscope en Topographie et en Astronomie :

Page 27, lignes 25 et 26, *au lieu de* près d'un milliard de kilomètres, *lisez* près de trois cents millions de kilomètres.

Note de M. *Philippson,* Contribution à l'étude des réflexes locomoteurs :

Page 61, ligne 33, *au lieu de* réflexion, *lisez* extension.